Google

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Google

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com durchsuchen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

GEHEIMER REGIERUNGSRAT UND PROFESSOR,
VORSTAND DER AGRIKULTURCHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER
FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN.

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

SECHSUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

ERSTES HEFT.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1907.

Inhalt des ersten Heftes.

Originalabhandlungen.

Seite

Funk, M., Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit 1

Artmann, P. und **Skrabal, A.**, Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung 5

Milobendzki, Tadeusz, Über die jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 18

Koch, H., Neuere Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Kupferraffination (mit Abbildungen) 29

Kleine, A., Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung (mit Abbildungen) 38

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche. Von **R. Fresenius.**

Elektrolyse mit rotierenden Elektroden (T. Slater Price und G. H. B. Judge. Kollock und Smith. Charles P. Flora. F. Mollwo Perkin) 40

Elektrischer Widerstandsofen zur Messung höherer Temperaturen mit dem optischen Pyrometer (Alexander Lampen) 42

Bestimmung des Molekulargewichts von Alkoholen und Phenolen (A. Gascard) 42

Erzielung hoher Vakua im Exsikkator (Benedict und Manning. H. C. Gore) 43

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien. Von **W. Tetslaff.**

Ammoniumtrijodat als Titersubstanz (E. Riegler) 44

Bürettenaufsatz zur Absorption von Gasen (Gustav Müller) . . 46

Über Magnesiagerate bei hohen Temperaturen (E. Wedekind) . . 46

Harnstoffsbestimmungsapparat (A. C. Christomanos. Riegler) . 48

Baumé-Spindeln mit röhrenförmiger Milchglasskala (Gustav Müller) 48

Tropfvorrichtung für Flaschen, Pipetten, Tropfgläser etc. (A. Koren) 48

Extraktionsapparat (A. Rogers) 49

Schüttelgefäss mit Innenkühlung und Gasableitung (R. Kempf) . . 50

Intensiv-Doppelkühler (C. Glatzel) 51

Gasentwicklungsapparat (W. Schmidt & Cie.) 51

Stopfenpipette (H. Rebenstorff) 52

Automatischer Sicherheitsheber (Rud. L. Stoinlen) 53

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **H. Weber.**

Zur Analyse von Molybdänglanz (A. Gilbert. P. Jannasch und V. Wasowicz) 54

Zur Bestimmung des Wolframs in Erzen (Loys Desvergnes) . . 55

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleis (L. Moser) 56

Zur Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl (L. Fricke) 56

Zur titrimetrischen Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Eisensalzen (C. Ch. Ahlum) 58

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

GEHEIMER REGIERUNGSRAT UND PROFESSOR,
VORSTAND DER AGRIKULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER
FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

SECHSUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

MIT 45 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND 1 TAFEL.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1907.

Inhalt des ersten Heftes.

Originalabhandlungen.

Seite

Funk, M., Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit 1

Artmann, P. und **Skrabal, A.**, Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung 5

Milobendzki, Tadeusz, Über die jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 18

Koch, H., Neuere Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Kupferraffination (mit Abbildungen) 29

Kleine, A., Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung (mit Abbildungen) 38

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche. Von **R. Fresenius.**

Elektrolyse mit rotierenden Elektroden (T. Slater Price und G. H. B. Judge. Kollock und Smith. Charles P. Flora. F. Mollwo Perkin) 40

Elektrischer Widerstandsofen zur Messung höherer Temperaturen mit dem optischen Pyrometer (Alexander Lampen) 42

Bestimmung des Molekulargewichts von Alkoholen und Phenolen (A. Giascard) 42

Erzielung hoher Vakua im Exsikkator (Benedict und Manning. H. C. Gore) 43

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien. Von **W. Tetzlaff.**

Ammoniumtrijodat als Titersubstanz (E. Riegler) 44

Bürettenaufsatz zur Absorption von Gasen (Gustav Müller) . . 46

Über Magnesiageräte bei hohen Temperaturen (E. Wedekind) . . 46

Harnstoffsbestimmungsapparat (A. C. Christomanos. Riegler) . 48

Baumé-Spindeln mit röhrenförmiger Milchglasskala (Gustav Müller) 48

Tropfvorrichtung für Flaschen, Pipetten, Tropfgläser etc. (A. Koren) 48

Extraktionsapparat (A. Rogers) 49

Schüttelgefäss mit Innenkühlung und Gasableitung (R. Kempf) . . 50

Intensiv-Doppelkühler (C. Glatzel) 51

Gasentwicklungsapparat (W. Schmidt & Cie.) 51

Stopfenpipette (H. Rebenstorff) 52

Automatischer Sicherheitsheber (Rud. L. Steinlen) 53

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **H. Weber.**

Zur Analyse von Molybdänglanz (A. Gilbert. P. Jannasch und V. Wasowicz) 54

Zur Bestimmung des Wolframs in Erzen (Loys Desvergnes) . . 55

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleis (L. Moser) 56

Zur Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl (L. Fricke) 56

Zur titrimetrischen Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Eisensalzen (C. Ch. Ahlum) 58

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

Dr. HEINRICH FRESENIUS,

GEHEIMER REGIERUNGSRAT UND PROFESSOR,
VORSTAND DER AGRIKULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER
FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

Dr. WILHELM FRESENIUS UND Dr. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

SECHSUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

MIT 45 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND 1 TAFEL.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1907.

Die Zeitschrift für analytische Chemie enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen; ein Wiederabdruck derselben ist deshalb gesetzlich unerlaubt, und wird die Verlagshandlung denselben als Nachdruck verfolgen.

Inhalts-Verzeichnis.

I. Original-Abhandlungen.

Seite

Artmann, P. und Skrabal, A., Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung 5
Bolland, A, Zur Kenntnis der Guajakreaktion 621
Bollenbach, H., Über die maßanalytische Bestimmung des Bleis . . 582
Deussen, Ernst, Über einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flusssäure 320
Di Donna, A., Über die Bestimmung der organischen Stoffe im Meerwasser und in viel Chlorüre enthaltenden Wassern und über eine Modifikation der Kubel-Tiemann'schen Methode 516
Ehrenfeld, R., Notiz zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts . 710
Epstein, F. und Doht, R., Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen 771
Erdmann, H., Über den gegenwärtigen Stand der Verwendung des Azetylens als analytisches Fällungsreagens 125
Erdmann, H. und Makowka, O., Die Bestimmung und Scheidung des Kupfers durch Fällung der Kuprosalze mit Azetylen 128
Erdmann, H. und Makowka, O., Die Abscheidung und Bestimmung des Palladiums durch Fällen mit Azetylen in saurer Lösung . . . 141
Faber, Paul, Über das Wesen des sechswertigen Titans 277
Farsöe, V., Über die jodometrische Bestimmung von Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd (mit Abbildung) . . . 308
Fingerling, G. und Grombach, A., Eine neue Modifikation der Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann 756
Funk, W., Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit 1
Funk, W., Die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff 93
Gutmann, A., Über eine neue titrimetrische Bestimmung von Thiosulfat, auch bei Gegenwart von Sulfit 485
Habermann, Josef, Über einige neue Laboratoriumsapparate (mit Abbildungen) 574
Hermann, Hugo, Über den qualitativen Nachweis kolloidaler Kieselsäure 318
Hinterskirch, W., Über die Bestimmung des Gesamt-Schwefels in Ichthyolpräparaten mittels Natriumsuperoxyds 241
Jörgensen, Gunner, Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure (mit Tafel I) 370
Jolles, Adolf, Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn 764
Kleine, A., Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung (mit Abbildungen) 38
Kleine, A., Gasentwicklungsapparat (mit Abbildung) 523

183122

Seite

Kobert, Karl, Ein Beitrag zur Phlorogluzin-Salzsäure-Reaktion . . . 711
Koch, H., Neuere Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Kupferraffination (mit Abbildungen) 29
Kusnezoff, P., Zum Ablesen von Büretten 515
Lenz, W., Die Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher (mit Abbildung) 557
Lidoff, A. P., Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs in mineralischen und organischen Substanzen 357
Luther, R. und Rutter, Th. F., Zur jodometrischen Bestimmung von Chloraten 521
Makowka, O., Verhalten einiger Edelmetalle gegen Azetylen 145
Matthes, H. und Rammstedt, O., Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur quantitativen Bestimmung einiger Alkaloide 565
Milbauer, Jaroslav, Zwei analytische Bemerkungen: a) Kolorimetrische Vergleichung der Kupfer- und Nickelsalzlösungen 656
b) Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- und Phosphorsalzperlen 657
Milbauer, Jaroslav und Staněk, Vladimir, Kolorimetrische Studien über das Kupfer 644
Milobendzki, Tadeusz, Über die jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 18
Morgan, J. Livingston R. und McWhorter John, E., Die Bestimmung des Kohlenoxydes in atmosphärischer Luft 773
Moser, L., Kritische Studien über die volumetrischen Wismutbestimmungen 223
Neubauer, H., Zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der modifizierten Finkener'schen Methode 311
von Nostitz und Jänkendorf, Schwefelbestimmungsapparat (mit Abbildung) 157
Osborne, Thomas, Mendel, Lafayette und Harris, Isaak, Über die Proteïne der Rizinusbohne mit spezieller Berücksichtigung des Rizins 213
Osborne, Thomas B. und Harris, Isaak F., Die Chemie der Proteïnkörper des Weizenkorns. Teil II: Darstellung der Proteïne in genügender Menge für die Hydrolyse 749
Parsons, Charles L. und Barnes, S. K, Trennung und Bestimmung von Beryllium 292
Pfyl, B., Über einen neuen Absorptionsapparat (mit Abbildung) . . . 150
Reckleben, Hans, Lockemann, Georg und Eckardt, Alfred, Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen einiger Schwermetall-Salze (mit Abbildungen) 671
Riegler, E., Eine neue Bestimmungsmethode der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden 315
Rosenthaler, L., Versuche über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums 714
Schloesser, W., Beiträge zur Prüfung maßanalytischer Messgeräte (mit Abbildungen) 392
Schoorl, N., Beiträge zur mikrochemischen Analyse: 1. Allgemeine Bemerkungen 658
Stören, Ragnvald, Über die Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe 299
Struve, Heinrich, Die Feuervergoldung und das Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen 106
Struve, Heinrich, Zum Arsennachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates 761
Vesterberg, Alb., Über die Titerstellung von Säuren durch metallisches Magnesium 81

Seite
Vriens, J. G. C., Maßanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten 414
Wagner, B. und Schultze, F., Bestimmung von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Phosphorsäure mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer (mit Abbildungen) 501
Wagner, B. und Schultze, F., Bestimmung von Äthyl-Alkohol mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer 508

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von **R. Fresenius.**

Elektrolyse mit rotierenden Elektroden (T. Slater Price und G. H. B. Judge. Kollock und Smith. Charles P. Flora. F. Mollwo Perkin) 40
Elektrischer Widerstandsofen zur Messung höherer Temperaturen mit dem optischen Pyrometer (Alexander Lampen) 42
Bestimmung des Molekulargewichts von Alkoholen und Phenolen (A. Gascard) 42
Erzielung hoher Vakua im Exsikkator (Benedict und Manning. H. C. Gore) 43
Die Bestimmung der Hydrolyse (Ostwald. Cohen. Kohlrausch und Heydweiller. van 'tHoff. A. Naumann und A. Rücker. Arrhenius. Walker. Shields. J. Walker und E. Aston. C. Kullgren. Bredig und Fraenkel. W. E. Pawloff und D. G. Gerassimoff. Seth E. Moody. R. W. Wood. Will und Bredig. Koelichen. M. Le Blanc und K. Novotny. Gernez. H. Goldschmidt und O. Girard. Hantzsch und Sebald. G. Wiedemann. B. E. Moore. Dibbits. A. Naumann und W. Müller. A. Birnbaum) 159
Die Hydrolyse von Nitrozellulose und Nitroglyzerin (O. Silberrad und R. C. Farmer) 165
Zur Bestimmung von Aluminium, Eisen, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel und Zinn (Seth E. Moody) 247
Bildliche Darstellungsform der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze (E. Jänecke) 248
Die Molekulargrössen einiger anorganischer Körper (E. Beckmann. Drugman und Ramsay. E. Beckmann und W. Gabel) . . 248
Literatur (M. G. Chesneau. W. A. Roth. P. Ferchland und P. Rehländer J. Ephraim. B. Neumann. M. Schlötter. Th. Paul. F. Himstedt. E. Hintz und L. Grünhut) . . . 421
Die desmotropen Formen des Azetessigesters bei tiefen Temperaturen (H. Stobbe. J. Traube Brühl) 424
Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege (H. Stobbe und E. Müller. J. Mc. C. Sanders) 426
Über das Fällen und Auflösen von Metallsulfiden (G. Bruni und M. Padoa. H. Baubigny) 428
Die Reaktionsfähigkeit von Säuren in alkoholischer Lösung (E. Petersen) 525
Bestimmung des Schmelzpunktes von Silikaten (C. Doelter) . . . 526
Bestimmung der Dichtigkeit der Luft zu Demonstrationszwecken (G. Junge) 526
Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur (F. Fischer) . 526
Absorptionsapparat zur Gasuntersuchung (G. J. Gülich) 527

Seite

Über den Kolloidzustand (Rohland) 528
Eigenschaften der auf elektrischem Wege hergestellten kolloidalen Lösungen (E. F. Burton) 528
Die Filtration von Kolloiden (Bechhold) 589
Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten (Seth E. Moody) 777
Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen (Seth E. Moody. Stock) 777
Verhalten einiger Stoffe bei tiefen Temperaturen (A. Heiduschka. N. N. Ljubavin) 779
Filtration von Kolloiden (H. Bechhold) 779

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien. Von **W. Tetzlaff.**

Ammoniumtrijodat als Urtitersubstanz (E. Riegler) 44
Bürettenaufsatz zur Absorption von Gasen (Gustav Müller) . . 46
Über Magnesiageräte bei hohen Temperaturen (E. Wedekind) . . 46
Harnstoffbestimmungsapparat (A. C. Christomanos. Riegler) . 48
Baumé-Spindeln mit röhrenförmiger Milchglasskala (Gustav Müller) 48
Tropfvorrichtung für Flaschen. Pipetten, Tropfgläser etc. (A. Koren) 48
Extraktionsapparat (A. Rogers) 49
Schüttelgefäss mit Innenkühlung und Gasableitung (R. Kempf) . . 50
Intensiv-Doppelkühler (C. Glatzel) 51
Gasentwicklungsapparat (W. Schmidt & Cie.) 51
Stopfenpipette (H. Rebenstorff) 52
Automatischer Sicherheitsheber (Rud. L. Steinlen) 53
Trocknen im Leuchtgasstrom (Messrs. Davis) 166
Filtration fein verteilter Niederschläge (S. Palmer) 166
Kontinuierliche Ermittelung des spezifischen Gewichts von Destillaten (H. Mittler und L. Neustadtl) 167
Apparat zur Stickstoffbestimmung (Nicolas und Deland. Porcher und Brisac) 167
Spektralbrenner (E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers. Lockyer. Beckmann. Rupp) 167
Tropfglas (W. Iwanow) 169
Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen im Anschütz-Roth'schen Apparat (O. Frey) 170
Indikator (E. Fuld. J. Petrow. F. Roggi. C. Frerichs. P. Krebitz) 171
Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen (Bruhns) 251
Aufbewahrung von Titrationsflüssigkeiten (Franz Resch) 251
Gasolingebläse für chemische Laboratorien (P. N. Raikow) . . . 252
Apparat zur Arsenbestimmung (A. Kleine) 254
Exsikkator (C. Nalenz) 254
Bürettenglashahn (Ströhlein und Co.) 255
Urometer (O. Mayer) 256
Gärungssaccharometer (Th. und R. Lohnstein) 256
Modifizierte Bunte'sche Gasbürette (Hans Schumacher) . . . 256
Bestimmung der schwefligen Säure in der atmosphärischen Luft (M. Balló und J Röszényi) 323
Auslaufflasche (Ilmenauer Glashüttenwerke, Möller, Jungwirth und Griebel) 324
Extraktionsapparat für grössere Mengen von Pflanzenpulver und dergleichen (C. E. J. Lohmann) 325
Bunsenventil aus Glas (R. L. Steinlen) 325

Seite

Literatur (F. P. Treadwell. John C. Olsen) 429
Apparat für Sublimationen im Vakuum (R. Kempf) 430
Kalzimeter (N. Passerini) 431
Abänderung des Mayer'schen Chlorentwicklungsapparates (H. Huss. Hebebrand) 431
Filtrieren mit Goochtiegeln (H. Vollers) 432
Flache Messgeräte (Fritz Fischer und Röwer) 433
Oelpipette (R. Krźiźan) 433
Verbindungs- und Bürettenhahn (E. Kob) 434
Abänderung am Soxhletkühler (Napoleone Passerini) . . . 435
Reagierglasgestell (P. Schlippe und Th. Lutz) 435
Verstellbarer Dreifuss (Fortmann) 436
Widerstandsfähige Korkstopfen für Extraktionsgefässe (H. Staneć k) 436
Spritz- und Gaswaschrohr (A. Emter. E. Kob) 436
Indikator (D. Praetorius) 437
Darstellung und Verwendung von Manganaten (A. Gawalowski) . 437
Brauchbarkeit von Nickelgefässen (L'Hôte) 529
Tiegelkühler zur Alkalienbestimmung (R. L. Steinlen) 529
Sicherheitskühler für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen (A. Besson) 530
Wägegläschen für Flüssigkeiten (K. Buschmann) 531
Verbesserter Kipp'scher Apparat (Oskar Glaser) 531
Automatische Pipette (M. Stein) 532
Pipettenglas für mikroskopische Reagenzien (Schürhoff) 533
Über alkoholische Kalilauge (M. Kitt) 533
Apparat zum Nachweis von Methan und dergleichen Gasen in Bergwerken (J. Mc. Cutcheon) 590
Aräometer für feste Körper (von der Heide) 591
Filtriervorrichtung für alkalische Lösungen (R. Rinne) 591
Gefäss für Substanzen, die Wasser und Kohlensäure absorbieren (Wilhelm Plahl) 716
Panzerflasche (A. H. Stier) 717
Kali-Apparat (Albert Dettloff) 717
Kohlensäureentwicklungsapparat (G. Young und B. Caudwell) . . 718
Wasserstrahlluftpumpe (Albert Dettloff) 719
Kochkolben (W. von Bolton) 719
Geräte von Effzettglas (Albert Dettloff) 719
Gestell mit zylindrischen Spritzflaschen (Heinrich Göckel) . . . 720
Kühler (Burkhardt) 720
Rückflusskühler mit Aussen- und Innenkühlung (Anton Landsiedl) 721
Alizarinrot J W S (Geo E. Knowles) 722
Trockenapparat für die Elementaranalyse (O. Mittelbach) . . . 784
Aufsatz für Gärkolben (A. Politzer) 784
Gärungs-Saccharometer (Küchler und Söhne) 785
Rührer für enghalsige Gefässe (O. Mittelbach) 785
Hahn für alkalische Flüssigkeiten (Lassar-Cohn) 785
Wasserbad mit konstantem Niveau und Vorwärmung (H. Leiser) . 786
Sterilisator (H. Leiser) 786
Schutzapparat für Exsikkatoren (W. Plahl) 787
Voll- und Messpipette (C. Meyer) 787
Apparat zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten (J. Weiwers) . . 788

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **H. Weber.**

Zur Analyse von Molybdänglanz (A. Gilbert. P. Jannasch und V. Wasowicz) 54
Zur Bestimmung des Wolframs in Erzen (Loys Desvergnes) . . 55

Seite

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleis (L. Moser) 56
Zur Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl (L. Fricke) 56
Zur titrimetrischen Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Eisensalzen (C. Ch. Ahlum) 58
Bestimmung des Kalks (A. W. B. R. Hefelmann. C. Stolberg. O. Forte. V. Paguireff. E. Kettler. O. Brück. Utz. W. H. Hess. M. Passon. H. Pellet. J. K. Haywood. W. E. Stone und F. C. Scheuch. N. Knight. M. Maynard. S. G. Rawson. C. Reichard. Ch. A. Peters. H. Walland. E. Rupp und A. Bergdolt. Lunge. M. Krüger. T. Ulke. B. Enright. E. H. Schultze. Vizern. L. Legler. A. d'Anselme. E. Maigret) 172
Bestimmung des Schwefels im Eisen (W. Schulte. C. Reinhardt. W. Schindler. J. Petrén. Philipps. Ch. R. Mc. Cabe. Krug) 327
Bestimmung der Alkalicyanide in Handelscyaniden (A. Adair) . . 337
Bestimmung des Platins (Nordenskjoeld) 438
Bestimmung des Quecksilbers (R. Cohn. E. Rupp und L. Krauss. E. Rupp. E. Ebler. F. M. Litterscheid. L. W. Andrews. J. B. Hannay. R. V. Tuson und E. Neison) 439
Trennung von Beryllium und Aluminium (L. A. Aars. C. Renz. B. Glassmann. C. Friedheim. Joy. G. Wyrouboff) . . 445
Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure (L. Schucht. N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen. Weise. L. Schucht und W. Möller. A. Hileman) 447
Zur Bestimmung und Trennung von Antimon, Arsen und Zinn (F. Henz A. Fischer. A. Gutbier und G. Brunner. J. A. Muller. O. Klenker. H. Baubigny. H. Ost und W. Klapproth. J. M. M. Dormaar. J. Langness und E. F. Smith. H D Law und F. M. Perkin. M. Heidenreich. F. Beilstein und O. v. Blaese. A. v. Bylert. G. Denigès. C. J. Brooks. O. Schmatolla. J. P. Longstaff. Noaillon. Ch. Ratner. G. Bornemann. W. R. Lang, C. M. Carson und J. C. Mackintosh. W. R. Lang und C. M. Carson. J. Walker) 593
Zur Bestimmung und Trennung von Antimon, Arsen und Zinn (M. Rohmer. G. Rollin. L. A. Youtz. H. Causse. H. W. Rowell. J. v. Ferentzy. M. Rohmer. J. A. Muller. A. Fraenkel und J. Fasal. S. W. Young. F. Ibbotson und H. Brearley. A. Gibb L. B. Skinner und R. H. Hawley. Th. Brown J. A. Muller. E. D. Campbell und E. C. Champion. J. S. C. Wells. H. Angenot. S. Burman. Dinan. A. G. Levy. G. Lunge. H. Mastbaum. R. Job. H. Angenot. J. P. und H. S. Pattinson) 722
Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat (H. Kinder. P. Lehnkering) 788
Metallisches Eisen als Titersubstanz für Permanganat (H. Kinder) . 792

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Nachweis von Aldehydverbindungen (G. Velardi. Angeli und Angelico. Rimini) 185
Reagenzien auf Aldehyde (Maurice Prud'homme) 185
Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol (L. D. Haigh) . . . 186
Nachweis von α-Naphtol in β-Naphtol (Arzberger) 186
Farbenreaktion des Narkotins (A. Wangerin) 257

Seite

Einwirkung von Formaldehyd auf Naphta und ihre Destillationsprodukte (Alexander M. Nastukoff) 257
Reaktion des Glyoxalsäureäthylesters (L. J. Simon und G. Chavanne) 451
Verhalten von Körpern mit Hydroxylgruppen (L Rosenthaler) . 534
Unterscheidung des Formaldehyds von Azetaldehyd (Alexander Leys) 535
Paarung von Säurehydraziden mit Zuckerarten (Richard Kahl) . . 737
Nachweis der Zitronensäure (F. H. Alcock) 738
Isonitrosoreaktion des Phenyldimethylpyrazolons und seiner wichtigsten Abkömmlinge (Friedrich Sperling) 738
Die Methylphenylhydrazin-Reaktion der Fruktose (Neuberg) , . . 794
Nachweis von Methylalkohol (E. Voisenet) 795

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen (Vaubel und Scheuer) 58
Über Stickstoff-Bestimmung (F. W. Morse) 186
Bestimmung des Molekulargewichts der Nitrostärke (Saposchnikoff. Will und Lenze) 187
Elementaranalyse (R. von Walther. M. Dennstedt. J. Marek. D. Holde. Fr. v. Konek) 453
Zur Stickstoffbestimmung (A. Hebebrand) 535
Neuerungen bei der Elementaranalyse (J. Marek) 535
Verwendung von Natriumperoxyd in der organischen Analyse (Fritz von Konek und Arthur Zöhls) 739
Vereinfachte Elementaranalyse (E. Lippmann) 796

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Bestimmung der Karbonylgruppe (W, Smith jun.) 59
Bestimmung von Pyridin (A. Labat) 60
Analyse der Dynamitgelatine (Th. B. Stillman und P. T. Austin) 61
Bestimmung des Cyanamids (R. Perotti) 187
Tüpfelreaktion bei der Bestimmung des Cyans (D. Stavorinus) . 188
Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden (W. Wild. Ewan. Mellor) 188
Bestimmung von Cyanaten (A. C. Cumming und O. Mason) . . 189
Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie und Extraktfabrikation (W. Appelius) 258
Bestimmung der Weinsäure (Hermann Ley) 258
Bestimmung des Hydroxylamins (A. Leuba) 259
Bestimmung von Hydroxylamin in den Oximen und von Phenylhydrazin in den Hydrazonen und Osazonen (Siro Grimaldi) 259
Bestimmung von Zucker (Herm. Ley und Herm. Dichgans) . . 260
Bestimmung der organischen Substanz mit Kaliumpermanganat (C. Alberto Garcia) 456
Bestimmung von Amidosäuren (V. Stanek) 456
Bestimmung des Hydroxylamins (J. L. Simon) 457
Zur Bestimmung von Azeton (J. M. Auld) 536
Zur Bestimmung von Chloralhydrat (F. E. Wallis) 537
Ueber Collin (J. T. Wood und S. R. Trotman. Parker und Payne) 537
Bestimmung von Cyanverbindungen (Walter Feld) 739
Nachweis von Verfälschungen im Katechu (D. Hooper) 742
Bestimmung von Formaldehyd (F. Russ und B. Larsen) 796
Bestimmung der Oxalsäure (G. P. Baxter und J. C. Zanetti) . . 796
Bestimmung von Aethylalkohol (T. E. Thorpe und John Holmes) 797
Bestimmung des Hydroxylamins (H. O. Jones und F. W. Carpenter) 797
Ueber reduzierende Substanzen und ihre Bestimmung (H. Pellet) . 798

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche. Von **L. Grünhut.**

Über die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser und den Bleiangriff durch Wasser (B. Kühn. R. Philipps. Fordos. Besnou. E. Reichardt. G. Frerichs. Th. Paul. W. Ohlmüller. R. Heise. Fr. Auerbach. G. Wolffhügel. P. Buttenberg. St. Ruzicka) 62
Bestimmung des Mangans im Trinkwasser (G. Baumert und P. Holdefleiss) 69
Bestimmung kleiner Mengen Kupfer im Wasser (E. B. Phelps) . . 70
Bestimmung der Salpetersäure im Boden (Buhlert und Fickendey) 190
Analyse salzsaurer Bodenauszüge (H. Neubauer. von Lorenz) . 190
Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche (N. von Lorenz. C. Meineke. R. Woy) 192
Über die organischen Säuren in Früchten und Fruchtsäften (R. Kunz und F. Adam. R. Kayser) 261
Rohrzuckergehalt von Erbsenkonserven (F. Schwarz und F. Riechen. H. Frerichs und G. Rodenberg) 263
Schweizerisches Lebensmittelbuch 339
Bestimmung des Milchzuckers in der Milch (G. Patein. Esbach. Denigès. E. W. T. Jones. E. O. von Lippmann. F. Soxhlet) 339
Analyse der kondensierten Milch (J. B. P. Harrison) 341
Nachweis des Kokosfettes und der Oleomagarine in der Butter (L. Robin) 342
Traubenkernöl (F. Ulzer und K. Zumpfe. A. Fitz) 343
Bestimmung der Mineralsäuren im Essig (Ph. Schidrowitz. F. W. Richardson und J. L. Bowen) 344
Prüfung imprägnierten Holzes auf vermehrte Feuerresistenz (Ch. F. Mc. Kenna) 345
Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch (M. Ballo) 458
Nachweis gemischter Glyzeride in der Kakaobutter (J. Klimont) . 459
Koffeïnbestimmung im Kaffee (J. Katz) 459
Salpetersäurebestimmung im Wasser (G. Frerichs) 460
Fehlerquelle bei der Phosphorsäurebestimmung nach der Zitratmethode (V. Schenke) 461
Salpetersäurebestimmung im Boden (E. Gutzeit) 462
Über den Wassergehalt von Schweineschmalz (Ed. Polenske) . . 538
Zur Beurteilung kandierten Kaffees (E. Orth. H. Röttger) . . . 540
Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln (J. Prescher. G. Meyer) 541
Die Temperaturkorrektur beim Zeiss'schen Butterrefraktometer (H. Droop-Richmond. Tolman und Munson. G. Baumert) . 606
Bestimmung des Ammoniaks im Wasser (A. Buisson) 608
Bestimmung des Zuckergehalts in Trocken- und Zuckerschnitzeln (F. Strohmer und O. Fallada) 608
Bestimmung des Ätzkalkes im gebrannten Kalk (H. Bodenbender und E. Ihlee. G. Berju und W. Kosinenko) 609
Zur Gerbstoffbestimmung (J. G. Parker und E. E. M. Payne. V. Boegh. J. T. Wood und S. R. Trotman. S. R. Trotman und J. E. Hackford. E Merck. H. Franke) 799
Gasvolumetrische Gerbstoffbestimmung (A. Thompson) 803

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden. Von **H. Mühe.**

Untersuchung der Corydalis-Alkaloide (Gadamer und Haars) . . 71
Kokaïnreaktion (C. Reichard) 71

Seite

Untersuchung der Alkaloide der Angosturarinde (H. Beckurts und Frerichs) 72
Sehr empfindliche Morphin-Reaktion (C. Reichard) 72
Bestimmung des Morphins im Opium (G. Bernström) 74
Untersuchung einiger seltener Aloësorten (Tschirch und Hoffbauer) 196
Untersuchung von Asa foetida (Russel W. Moore) 197
Über das Öl der Samen von Manihot Glazcovii (Fendler und Kuhn) 197
Untersuchung der Balata (Tschirch und Schereschewski) . . 197
Bestimmung des Gesamtjodgehaltes in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten (C. Arnold und G. Werner) 198
Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure in Mixtura sulfurica acida (Hugo Kühl und Rudolf Hahn) 198
Prüfung von Chloralhydrat (Scholvien) 264
Wertbestimmung des ätherischen Senföls (P. Röser) 264
Über abführende Drogen (D. M. Holmes. H. G. Greenish. E. Aweng. Tschirch. Christofoletti. Ed. Hirschsohn) . 265
Wertbestimmung der Folia digitalis (W. Stöder) 346
Untersuchung und Wertbestimmung von Opium (A. Tschirsch. Elmar Goldberg. A. B. Stevens) 347
Bestimmung der Alkaloide in der Kolanuss und in deren Extrakten (J. Warin) 349
Untersuchung und Wertbestimmung von Drogen und den daraus hergestellten Körpern (A. Panchaud. C. Reichard. N. A. Orlow. E. Gabutti. Anton Altan. Wald. Hille. H. M. Gordin. W. Bickern. Albert Beitter. Georg Heyl. H. F. Moschkowitsch. Léger. Farr und Wright. Barral. Garsed. Ed. Dowzard. E. Rupp. O. Schweissinger. Busse und Fränkel. Karl Dieterich) 463
Wertbestimmung von Jodol (B. Sjollema) 542
Wertbestimmung von Asterol (Hoffmann-La Roche & Co.) . . 543
Jodbestimmung in organischen Körpern (Karl Dieterich. Seyda) 543
Wertbestimmung von Spiritus Aetheris nitrosi (Cowley und Catford) 544
Reaktionen neuer Arzneimittel (L. Rosenthaler) 743
Wertbestimmung des Mutterkorns (Caesar und Loretz) 743
Verfälschung von Asa foetida (Edmund Weis. G. Frerichs) . . 805
Bestimmung von Rohfilizin im Extraktum Filicis (Caesar und Loretz) 805
Verhalten von Rizinusöl gegen Perubalsam (Alblas Sorber) . . . 805
Ueber künstlichen Perubalsam (G. Weigel. Caesar und Loretz) 806
Prüfung von Kopaivabalsam (Caesar und Loretz) 806
Identitätsreaktion für Extraktum Quebracho fluidum (Richard Firbas) 807
Nachweis von Cotoïn in der Cotorinde (Caesar und Loretz) . . . 807
Einwirkung von arabischem Gummi auf Morphin (Richard Firbas) 808
Reaktionen für Antipyrin und Salophen (G. M. Berenger) . . . 808
Methoden zur Bestimmung von Alkaloiden (Edmund Weis) . . . 809
Unterscheidung von Dionin und Kodeïn (N. D. Rodionow) . . . 809

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von **K. Spiro.**

Eiweissspaltungsprodukte (E. Fischer. E. Abderhalden. Hopkins und Cole. D. Ackermann. Krummacher) 75
Zuckerreaktionen (E. Pinoff. N. Schoorl und P. C. J. van Kalmthout. A. Berg. B. Glasmann. C. Arnold. R. Rank Fr. Eschbaum. F. P. Lavalle. H. Bechhold. P. Zeidlitz. Rich. Levy. Joh. Lewinski. A. Desmoulière) 199
Bestimmung des Indols (C. A. Herter und M. Louise Foster. F. A. Steensma) 202

Seite

Nachweis von Blutfarbstoff (O. Schumm und C. Westphal) . . 203
Harnuntersuchung (O. Folin. Emil Bürgi. Am. Vozárik. F. G Hopkins. H. Eppinger. R. Inada. H. D. Dakin. E. Schloss. L. Borchardt. Ad. Jolles. S. J. M. Auld. O. Mayer. E. Riegler. S. Bondi B. Glassmann. J. Kóssa. A. Ronchèse. L. Grimbert) 269
Cholin, Cholesterin, Lezithine (J. Donath. O. Rosenheim. V. Staněk. C. Neuberg und D. Rauchwerger. D. Ottolenghi. C. Neuberg. W. Koch und Herbert J. Woods) 273
Die Guajakprobe und die Ursachen der Blaufärbung der Guajaktinktur (C. E. Carlson) 545
Über Harnstoff und Harnsäure (F. Lippich. Wm. Ovid Moor. B. Glassmann. A. Kowarski) 545
Nitroprussidreaktion des Harns (V. Arnold) 546
Reaktion auf freie Salzsäure im Mageninhalt (Friedrich Simon) . 547
Über die Methylenblauprobe (R. Dunger) 547
Nachweis und Bestimmung von Zuckerarten (E. Pflüger. Hammarsten. J. Bang. Rich. Levy. M. Eiger. F. Rosenberger. K. Simrock. H. Grossmann. A. Wiesler. E Bendix und A. Schittenhelm. B. Kerkhoff. Fr. Sachs. A. Neumann. A. Jolles) 610
Analyse des Glykogens (E. Pflüger. R. Ostertag) 744
Nachweis und Bestimmung von Azeton und Azetessigsäure (F. Lange. Fr. Bloch. E. Riegler. L. Lindemann) 744
Extraktion von Fett aus Fäzes und das Vorkommen von Lezithin (J. H. Long) 745

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von **A. Czapski.**

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen (C. Pedersen. M. H. Reddelien. R. F. Wood, Smith und R. L. Jenks. L. Archbutt und P. S. Jackson. T. Fairley. W. Thomsen. T. E. Thorpe. H. J. S. Sand und J. E. Hackford. Caspari. W. R. Dunstan und H. H. Robinson. R. C. Cowley und J. P. Catford. G. Lockemann. G. Lockemann und Strzyzowski) 203
Nachweis von Salpetersäure (G. Fleury) 476
Nachweis von Arsen (W. Kirkby. B. H. P. und A. J. Cownley. A. Ferraro und A. Carrobio. Justus. G. Denigès) . . . 476
Nachweis von Veronal (G. und H. Frerichs) 478
Bestimmung des Strychnins (E. H. Farr und R. Wright) . . . 479
Bestimmung und Nachweis von Morphin (L. Georges und Gascard. C. Mai und C. Rath. Deleanou) 479
Über die Giftwanderung in Leichen und die Möglichkeit des Giftnachweises bei spater Enterdigung (Kratter) 548
Nachweis von Blausäure (Ganassini. de Dominicis. W. H. Jollyman) 548
Nachweis von freiem Ammoniak und Ammoniaksalzen (D. Vitali) . 550
Nachweis von Jodoform (W. Stortenbeker) 551
Nachweis von Persulfaten (D. Vitali) 552
Nachweis von Kakodylsäure (D. Ganassini) 552
Unterscheidung von Menschen- und Tierknochen (Schütze) . . . 552
Untersuchung über Ptomaïne und Leukomaïne (Guareschi. Tamba. Bocklisch) 618
Nachweis von Blut (Utz. A. Lecha-Marzo. A. Vila und M. Piettre. St. Horoszkiewicz und H. Marx. M. Piorkowski) 618
Zum Nachweis von Sperma (B. Fischer und C. Grünhagen) . . 620

Seite

V. Atomgewichte der Elemente. Von A. Czapski.

Das Atomgewicht der seltenen Erden (W. Feit und K. Przibylla) 78
Bestimmung der Atomgewichte der Elemente auf Grund ihrer Durchlässigkeit für die X-Strahlen. Atomgewicht des Indiums (L. Benoist. Chabrié und Rengade) 210
Das Atomgewicht des Radiums (W. Sutherland. W. Marshall Watts. Harry C. Jones) 211
Das Atomgewicht des Thoriums (Brauner) 212
Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1907 . . 275
Das Atomgewicht des Kadmiums (G. P. Baxter und M. A. Hines. G. P. Baxter, M. A. Hines und H. L. Frevert) 350
Atomgewicht des Indiums (A. Thiel. L. M. Dennis und W. C. Geer) 480
Atomgewicht des Jods (G. P. Baxter. Richards) 481
Das Atomgewicht des Tellurs (A. Gutbier) 553
Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte (Th. W. Richards) 746
Das Atomgewicht des Indiums (F. C. Mathers) 809

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weissem oder gelbem Phosphor *1*
Anleitung zur Untersuchung von Denaturierungsmitteln für Zucker zur Seifenbereitung *5*
Mineralöl-Zollordnung *10*

VERSITY
OF
CALIFORNIA

Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit.

Von

W. Funk.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Bergakademie Freiberg.)

Kobalt lässt sich zugleich mit Nickel durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung von Zink und auf Grund des Verhaltens der Schwefelmetalle gegen verdünnte Säuren von Mangan trennen. Zur Abscheidung des Kobalts allein dient besonders seine Fähigkeit komplexe Salze zu bilden, die bei ihm stärker als beim Nickel ausgeprägt ist und die besonders hervortritt bei der Fällung des Kaliumkobaltinitrits. Diese wichtige Trennungsmethode des Kobalts von Nickel ist früher auch zur Trennung von Zink empfohlen worden; neuerdings fanden aber Rosenheim und Huldschinsky [1]). dass sie für diesen Fall ungenaue Werte gibt, indem bis 1 % des Zinks im Kobaltniederschlage verbleiben kann.

Es schien mir wichtig, die Methode auch für die Trennung des Kobalts und Mangans zu prüfen, wofür sie ebenfalls empfohlen worden ist [2]). Dieser Fall kommt praktisch vor bei der Bestimmung des Kobaltgehaltes in neukaledonischen Erdkobalten; da diese auch beträchtliche Mengen Eisen enthalten, und auch in anderen Kobaltmineralien, besonders den Sulfiden und Arseniden, wesentliche Mengen Eisen vorhanden sind. so wurde auch die Trennung des Kobalts von Eisen auf diesem Wege mit in den Kreis der Untersuchung gezogen, da bei ihr, wenn ihre Brauchbarkeit erwiesen, eine rasche Bestimmung des Kobalts möglich war, ohne dass vorher eine grössere Anzahl anderer Operationen ausgeführt zu werden brauchten.

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **32**, 84.

[2]) Rose-Finkener, Quant. Analyse, S. 132; Fresenius, Quant. Analyse, I, 582; v. Buchka, Anal. Chemie, II, 93; Classen, Ausgew. Meth. d. anal. Chemie, I, 429.

1. Trennung des Kobalts von Mangan.

Die betreffenden Autoren geben nur an, dass die Arbeitsweise die gleiche sei wie bei der Trennung von Nickel. Die Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit wird zweckmäfsig nur da angewandt, wo eine reine Metalllösung vorhanden ist, indifferente (von Silikataufschlüssen, Azetatverfahren etc. herrührende) Salze aber abwesend sind. Sonst fällt man Kobalt und die von ihm zu trennenden Metalle zuerst mit Natriumkarbonat oder Schwefelammonium aus und löst dann den Niederschlag in Mineralsäure, unter Herstellung der für die Fällung günstigen Bedingungen; diese bestehen besonders in starker Konzentration und Abwesenheit grösserer Mengen freier Säure.

Die von mir ausgeführten Trennungsversuche wurden in Chlorid-, Sulfat- und Nitratlösung vorgenommen. Bei Anwendung von Chloriden oder Nitraten bildet die Konzentration der betreffenden Lösung keine Schwierigkeit. In Sulfatlösung scheidet sich aber leicht etwas Kobaltsulfat als feinkörniger Niederschlag ab. Die möglichst konzentrierte Lösung wurde nun mit wenigen Tropfen Alkalihydroxyd und Essigsäure schwach essigsauer gemacht und darauf mit vorher schwach mit Essigsäure angesäuerter, 50-prozentiger Kaliumnitritlösung in reichlichem Überschusse versetzt. Die weitere Arbeitsweise war die übliche. Das Kobalt wurde nach Auflösen des Niederschlags in Schwefelsäure elektrolytisch bestimmt, das Mangan im Filtrat als Sulfür.

In den Lösungen aller 3 Salze gelang die Trennung; das Kobalt war frei von Mangan, und auch grössere Mengen beider liessen sich trennen. Erst bei Gegenwart von doppelt soviel Mangan als Kobalt blieben Spuren Mangan im Niederschlage.

Belege.

No.	Angewandt		in Form von	Gefunden		
	Co	Mn		Co	Mn S	entspricht Mn
	g	*g*		*g*	*g*	*g*
1	0,0515	0,0708	Chlorid	0,0511	0,1116	0,0705
2	0,1030	0,1416	„	0,1028	0,2249	0,1420
3	0,1030	0,2832	„	0,1035	0,4474	0,2825
4	0,0488	0,1376	Nitrat	0,0484	0,2169	0,1370
5	0,1092	0,1221	Sulfat	0,1086	0 1926	0,1216
	0,2184	0,2442	„	0,2179	0,3857	0,2436

2. Trennung des Kobalts von Eisen.

In Chlorid- und Nitratlösung erhält man auch hier bei der Trennung geringerer Mengen beider Metalle, etwa bis zu höchstens 0,05 *g*, befriedigende Resultate. Die Lösungen erscheinen durch das zum Teil entstandene Ferriazetat tief rotbraun gefärbt. In gelinder Wärme darf man hier nach der Fällung nicht stehen lassen, da sich sonst basische Eisensalze abscheiden könnten. Auch wenn die Menge des vorhandenen Eisens die des Kobalts überwiegt, bleiben nur Spuren Eisen im Niederschlage, die bei der elektrolytischen Abscheidung des Kobalts kaum stören. Wendet man aber beiderseits grössere Metallmengen an, so erhält man eisenhaltige Kobaltniederschläge; oft scheidet sich sogar beim Stehen der Lösung, auch bei gewöhnlicher Temperatur, über dem dichten Kobaltniederschlag ein voluminöser von braungelbem, basischem Eisensalz ab. Man muss dann nach dem Auflösen des Niederschlages die Kobaltfällung wiederholen. Bei grossem Eisenüberschuss finden sich aber auch dann noch bestimmbare Mengen des letzteren beim Kobalt, die beim Ammoniakzusatz vor der elektrolytischen Abscheidung des Kobalts als unreines Eisenhydroxyd ausfallen und den glatten Verlauf der Bestimmung stören.

Sind die Metalle ganz oder teilweise als Sulfate in Lösung, wie dies oft vorkommt, zum Beispiel bei der Kobaltbestimmung in sulfidischen Erzen und Hüttenprodukten, so lässt sich beim Konzentrieren der Lösung vor der Fällung eine Salzabscheidung nur schwer vermeiden. Hier ist besonders wichtig, dass nur wenig oder keine indifferenten Salze vorhanden sind. Je grösser die Eisenmenge ist, um so leichter wird es beim Einengen als weisses, körniges, basisches Sulfat abgeschieden. Um dies möglichst zu vermeiden, wurden einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt und nicht zu stark konzentriert. Natürlich braucht man zur Neutralisation der stärker sauren Lösung auch mehr Alkalihydroxyd; die Lösung wird aber leicht verdünnter als für die quantitative Abscheidung des Kobalts von Vorteil ist. Nach der Fällung des letzteren scheidet sich hier erst recht viel basisches Ferrisalz ab, auch wenn man die Lösung stärker essigsauer macht; ebenso bleiben trotz doppelter Fällung stets wägbare Mengen Eisen beim Kobalt. Ausserdem wurde gefunden, dass infolge der reichlichen, nicht zu umgehenden Verdünnung wiederholt bis 0,6 % des vorhandenen Kobalts in Lösung blieb.

Rose-Finkener[1]) empfiehlt nun zur Erzielung besserer Resultate der Kobalt-Eisentrennung nach dieser Methode, das Ferrisalz vor der Kobaltfällung in Ferrosalz zu verwandeln. Die Hinfälligkeit dieser Vorschrift beweisen folgende Versuche:

a) Versetzt man eine Eisenchlorürlösung mit einer schwach essigsauren Kaliumnitritlösung, so zeigt sich zuerst eine tiefe schwarzbraune Färbung, die nach einiger Zeit in Dunkelrotbraun übergeht. Verdünnt man diese Lösung stark und erhitzt, so scheidet sich rotbraunes, flockiges, basisches Eisensalz ab. Der Niederschlag war frei von Ferrosalz; das Filtrat enthielt kein Eisen mehr.

b) Ganz ähnlich verhielt sich eine Ferrosulfatlösung, hier wird die dunkelrotbraune Lösung sogar in konzentriertem Zustand bei einigem Stehen schon trübe; sonst ist das Verhalten das gleiche.

Diese Versuche lehren folgendes: Die durch die vorhandene freie Säure aus dem Kaliumnitrit in Freiheit gesetzte salpetrige Säure oxydiert allmählich das Ferrosalz, wobei sie selbst in Stickstoffmonoxyd übergeht, das mit dem noch vorhandenen Ferrosalz die bekannte Färbung gibt. Letztere verschwindet in dem Maſse, als die Oxydation des Ferrosalzes fortschreitet. Dieselbe verläuft quantitativ; denn es war bei obigen Versuchen im Filtrat und im Niederschlag kein Ferrosalz nachzuweisen.

Zusammenfassung. Die Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit ist ausser zur Trennung von Nickel nur noch zu der von Mangan zu empfehlen, bei Anwesenheit von Sulfaten nur bei nicht zu grossen Metallmengen. Die Trennung des Kobalts von Eisen gelingt nur bei geringen Mengen beider, und auch dann nur in Chloridlösung. — Die Bestimmung des Kobaltgehaltes in den erwähnten neukaledonischen Erdkobalten stellt einen besonders ungünstigen Fall dar, da der Gehalt an Eisen und Mangan den an Kobalt um ein Vielfaches übersteigt. — Der Vorschlag von Rose, nämlich die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz vor der Kobaltfällung, ist zwecklos, da beim Zusatz des Kaliumnitrits durch die frei werdende salpetrige Säure das Ferrosalz wieder oxydiert wird.

[1]) a. a. O., I, 131.

Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung.

Von

P. Artmann und **A. Skrabal.**

Ammoniak, Harnstoff und viele andere stickstoffhaltige Substanzen werden von den Hypohalogeniten unter Entbindung von Stickstoff oxydiert: $2\,NH_3 + 3\,NaXO = N_2 + 3\,NaX + 3\,H_2O$.

Eben so wie die Hypohalogenite, welche aus Lauge und dem Halogen dargestellt werden, wirkt die wässrige Lösung der Halogene, indem letztere nach einem Gleichgewichte der Hydrolyse

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HX + HXO$$

unterliegt[1]) und die derart gebildete unterhalogenige Säure ihrerseits wieder auf Ammoniak unter Stickstoffentwicklung einwirkt[2]):

$$2\,NH_3 + 3\,HXO = N_2 + 3\,HX + 3\,H_2O.$$

Melsens[3]) war der erste, der diese Reaktion zur analytischen Bestimmung des Ammoniaks in Anwendung brachte. Das Verfahren der »Azotometrie«, nach welchem der entwickelte Stickstoff gemessen und aus dem Volumen des letzteren auf die Menge des Ammoniaks, beziehungsweise der stickstoffhaltigen Substanz geschlossen wird, erfuhr durch W. Knop, P. Wagner und andere einen weiteren Ausbau.[4])

---

[1]) C. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **84**, 385 (1861); Jakowkin, Zeitschrift f. physik. Chemie **29**, 613 (1899); F. Boericke, Zeitschrift f. Elektrochemie **11**, 63 (1905); A. Skrabal, Chemiker-Zeitung **29**, 550 (1905).

[2]) R. Fresenius, diese Zeitschrift **2**, 59 (1863); G. Lunge und R. Schoch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20** 1474 (1887); J. Thiele, Liebig's Annalen **273**, 160 (1893).

[3]) L'Institut **1852**, S. 106; L. L. de Koninck und C. Meineke, Mineralanalyse (Berlin 1899) I, 336.

[4]) W. Knop, Chem. Zentralblatt **1860**, S. 243; E. Dietrich, diese Zeitschrift **5**, 36 (1866); W. Knop, diese Zeitschrift **9**, 225 (1870); G. Hüfner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 1 (1871); P. Wagner, diese Zeitschrift **13**, 383 (1874); W. Knop, diese Zeitschrift **14**, 247 (1875); A. Pagel, diese Zeitschrift **14**, 276 (1875); P. Wagner, diese Zeitschrift **15**, 250 (1876); K. Zulkowsky, Liebig's Annalen **182**, 296 (1876); F. Soxhlet, Landwirtsch. Versuchsstationen **19**, 227 (1876); diese Zeitschrift **16**, 81 (1877); E. Schulze, diese Zeitschrift **17**, 171 (1878); A. Gawalowski, diese Zeitschrift **18**, 244 (1879); E. Trachsel, diese Zeitschrift **19**, 48 (1880); A. Morgen, diese Zeitschrift **20**, 37 (1881); C. Mohr, diese Zeitschrift **23**, 26 (1884); J. F. Eijkman, diese Zeitschrift **23**, 594 (1884); G. Lunge, Chem Industrie 8, 165 (1885); A. Gawalowski, diese Zeitschrift **24**, 61 (1885); C. Jacobj, diese Zeitschrift **24**, 307 (1885); W. Knop, diese Zeitschrift **25**, 301 (1886); W. Knop, diese Zeitschrift **26**, 1 (1887); A. Baumann, diese Zeitschrift **26**, 302 (1887); W. Knop, diese Zeitschrift **26**, 690 (1887); A. Baumann, diese Zeitschrift **27**, 457 (1888); W. Hentschel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2402 (1890); H. Kux, diese Zeitschrift **32**, 131 (1893); F. Gantter, diese Zeitschrift **32**, 553 (1893); G. Bodländer, Zeitschrift f. angew. Chemie 8, 49 (1895); A. Jolles, diese Zeitschrift **39**, 137 (1900); O. Makowka, Chemiker-Zeitung **25**, 1159 (1901); E. Richter, diese Zeitschrift **41**, 350 (1902).

Rose-Finkener[1]) empfiehlt nun zur Erzielung besserer Resultate der Kobalt-Eisentrennung nach dieser Methode, das Ferrisalz vor der Kobaltfällung in Ferrosalz zu verwandeln. Die Hinfälligkeit dieser Vorschrift beweisen folgende Versuche:

a) Versetzt man eine Eisenchlorürlösung mit einer schwach essigsauren Kaliumnitritlösung, so zeigt sich zuerst eine tiefe schwarzbraune Färbung, die nach einiger Zeit in Dunkelrotbraun übergeht. Verdünnt man diese Lösung stark und erhitzt, so scheidet sich rotbraunes, flockiges, basisches Eisensalz ab. Der Niederschlag war frei von Ferrosalz; das Filtrat enthielt kein Eisen mehr.

b) Ganz ähnlich verhielt sich eine Ferrosulfatlösung, hier wird die dunkelrotbraune Lösung sogar in konzentriertem Zustand bei einigem Stehen schon trübe; sonst ist das Verhalten das gleiche.

Diese Versuche lehren folgendes: Die durch die vorhandene freie Säure aus dem Kaliumnitrit in Freiheit gesetzte salpetrige Säure oxydiert allmählich das Ferrosalz, wobei sie selbst in Stickstoffmonoxyd übergeht, das mit dem noch vorhandenen Ferrosalz die bekannte Färbung gibt. Letztere verschwindet in dem Maſse, als die Oxydation des Ferrosalzes fortschreitet. Dieselbe verläuft quantitativ; denn es war bei obigen Versuchen im Filtrat und im Niederschlag kein Ferrosalz nachzuweisen.

Zusammenfassung. Die Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit ist ausser zur Trennung von Nickel nur noch zu der von Mangan zu empfehlen, bei Anwesenheit von Sulfaten nur bei nicht zu grossen Metallmengen. Die Trennung des Kobalts von Eisen gelingt nur bei geringen Mengen beider, und auch dann nur in Chloridlösung. — Die Bestimmung des Kobaltgehaltes in den erwähnten neukaledonischen Erdkobalten stellt einen besonders ungünstigen Fall dar, da der Gehalt an Eisen und Mangan den an Kobalt um ein Vielfaches übersteigt. — Der Vorschlag von Rose, nämlich die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz vor der Kobaltfällung, ist zwecklos, da beim Zusatz des Kaliumnitrits durch die frei werdende salpetrige Säure das Ferrosalz wieder oxydiert wird.

---

[1]) a. a. O., I, 131.

Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung.

Von

P. Artmann und **A. Skrabal.**

Ammoniak, Harnstoff und viele andere stickstoffhaltige Substanzen werden von den Hypohalogeniten unter Entbindung von Stickstoff oxydiert: $2\,NH_3 + 3\,NaXO = N_2 + 3\,NaX + 3\,H_2O$.

Eben so wie die Hypohalogenite, welche aus Lauge und dem Halogen dargestellt werden, wirkt die wässrige Lösung der Halogene, indem letztere nach einem Gleichgewichte der Hydrolyse

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HX + HXO$$

unterliegt[1]) und die derart gebildete unterhalogenige Säure ihrerseits wieder auf Ammoniak unter Stickstoffentwicklung einwirkt[2]):

$$2\,NH_3 + 3\,HXO = N_2 + 3\,HX + 3\,H_2O.$$

Melsens[3]) war der erste, der diese Reaktion zur analytischen Bestimmung des Ammoniaks in Anwendung brachte. Das Verfahren der »Azotometrie«, nach welchem der entwickelte Stickstoff gemessen und aus dem Volumen des letzteren auf die Menge des Ammoniaks, beziehungsweise der stickstoffhaltigen Substanz geschlossen wird, erfuhr durch W. Knop, P. Wagner und andere einen weiteren Ausbau.[4])

---

[1]) C. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **84**, 385 (1861); Jakowkin, Zeitschrift f. physik. Chemie **29**, 613 (1899); F. Boericke, Zeitschrift f. Elektrochemie **11**, 63 (1905); A. Skrabal, Chemiker-Zeitung **29**, 550 (1905).

[2]) R. Fresenius, diese Zeitschrift **2**, 59 (1863); G. Lunge und R. Schoch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20** 1474 (1887); J. Thiele, Liebig's Annalen **273**, 160 (1893).

[3]) L'Institut **1852**, S. 106; L. L. de Koninck und C. Meineke, Mineralanalyse (Berlin 1899) I, 336.

[4]) W. Knop, Chem. Zentralblatt **1860**, S. 243; E. Dietrich, diese Zeitschrift **5**, 36 (1866); W. Knop, diese Zeitschrift **9**, 225 (1870); G. Hüfner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 1 (1871); P. Wagner, diese Zeitschrift **13**, 383 (1874); W. Knop, diese Zeitschrift **14**, 247 (1875); A. Pagel, diese Zeitschrift **14**, 276 (1875); P. Wagner, diese Zeitschrift **15**, 250 (1876); K. Zulkowsky, Liebig's Annalen **182**, 296 (1876); F. Soxhlet, Landwirtsch. Versuchsstationen **19**, 227 (1876); diese Zeitschrift **16**, 81 (1877); E. Schulze, diese Zeitschrift **17**, 171 (1878); A. Gawalowski, diese Zeitschrift **18**, 244 (1879); E. Trachsel, diese Zeitschrift **19**, 48 (1880); A. Morgen, diese Zeitschrift **20**, 37 (1881); C. Mohr, diese Zeitschrift **23**, 26 (1884); J. F. Eijkman, diese Zeitschrift **23**, 594 (1884); G. Lunge, Chem. Industrie **8**, 165 (1885); A. Gawalowski, diese Zeitschrift **24**, 61 (1885); C. Jacobj, diese Zeitschrift **24**, 307 (1885); W. Knop, diese Zeitschrift **25**, 301 (1886); W. Knop, diese Zeitschrift **26**, 1 (1887); A. Baumann, diese Zeitschrift **26**, 302 (1887); W. Knop, diese Zeitschrift **26**, 690 (1887); A. Baumann, diese Zeitschrift **27**, 457 (1888); W. Hentschel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2402 (1890); H. Kux, diese Zeitschrift **32**, 131 (1893); F. Gantter, diese Zeitschrift **32**, 553 (1893); G. Bodländer, Zeitschrift f. angew. Chemie **8**, 49 (1895); A. Jolles, diese Zeitschrift **39**, 137 (1900); O. Makowka, Chemiker-Zeitung **25**, 1159 (1901); E. Richter, diese Zeitschrift **41**, 350 (1902).

Melsens verwendete eine alkalische Lösung von Hypochlorit. W. Knop und W. Wolf oxydierten das Ammoniak mit der »bromierten« alkalischen Lösung des Hypochlorits. Später (1870) hat W. Knop die Bromlauge, welche er aus Brom und Natronlauge, beziehungsweise Barytlauge erzeugte, in Vorschlag gebracht, da es sich zeigte, dass die bromierte Hypochloritlauge nicht gut brauchbar ist, wenn grössere Mengen von Ammoniak zersetzt werden sollen.

Ganz unbrauchbar ist die alkalische Lösung der Hypojodite. da dieselbe zufolge des Zerfalls der letzteren in Jodid und Jodat ausserordentlich rasch unwirksam wird. Ausserdem reagieren die Hypojodite auf Ammoniak zum grossen Teil unter Bildung von Jodstickstoff.

Es ist nun naheliegend, dass die Menge des Ammoniaks ebenso gut wie aus dem Volumen des entwickelnden Stickstoffs auch aus dem Verbrauch an Bromlauge berechnet werden kann. Man braucht nur die letztere in Form einer gemessenen Menge anzuwenden und den Überschuss nach irgend einem titrimetrischen Verfahren zu bestimmen. Auf diesen Prinzipien fusst die Methode der Ammoniakbestimmung nach Krocker und E. Dietrich[1]). Letztere bestimmten den Überschuss an Natriumhypohalogenit nach dem Verfahren von Penot[2]), in dem sie so lange eine Lösung von arsenigsaurem Natron zufliessen liessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier gebracht keine Bläuung mehr verursachte.

Noch einfacher verfuhr F. Plehn[3]) zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn, indem er in letzteren die Bromlauge direkt einfliessen liess und als ausserordentlich scharfen (? die Verf.) Indikator das Aufhören der Gasentwicklung empfahl.

Quinquand[4]) wendet zur Bestimmung des Harnstoffs einen geringen Überschuss an Bromlauge an, nimmt letzteren mit Hilfe einer geringen Menge von Arsenitlösung zurück, färbt dann mit einigen Tropfen Indigolösung als Indikator, und titriert hierauf mit Bromlauge bis zur Entfärbung des Indigos zu Ende.

---

[1]) Diese Zeitschrift **3**, 64 (1864).

[2]) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1852. No. 118; L. L. De Koninck, C. Meineke und A. Westphal, Mineralanalyse (Berlin 1904), II, 342.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **8**, 582 (1875); vergl. diese Zeitschrift **14**, 383 (1875).

[4]) Moniteur scientifique [3] **11**, 661; diese Zeitschrift **21**, 607 (1882); vergl. hierzu C. Arnold, Repert f. analyt. Chemie **2**, 6; diese Zeitschrift **21**, 607 (1882).

Ebenfalls nach einer doppelten Restmethode verfährt H. T. Hamburger[1]) zur Bestimmung des Harnstoffs. Zu einer gemessenen Menge des Harnes wird zunächst ein Überschuss von Bromlauge gesetzt und letzterer mit überschüssiger Arsenigsäurelösung reduziert. Dann wird die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, mit Sodalösung versetzt und der Überschuss an arseniger Säure mit Jodjodkaliumlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator zurückgemessen.

Die Methoden von Plehn, Quinquand und Hamburger lassen sich natürlich auch zur Bestimmung des Ammoniaks anwenden, weil es sich in allen Fällen um die Bestimmung des im Überschuss angewandten Hypobromits handelt.

Nach den Methoden von Krocker und Dietrich. Quinquand und Hamburger erfolgt die Reduktion des Hypohalogenits mit Hilfe von Arsenitlösung. Vor kurzem hat H. Kretzschmar[2]) gezeigt, dass das Ende dieser zuerst von Penot angewandten Reaktion in stark alkalischer Lösung nicht scharf zu beobachten ist, und dass es notwendig ist, vor Schluss der Titration die Alkalinität der Hypobromitlösung durch Eintragen von Natriumbikarbonat zu verringern. Diesem Umstand trägt das Verfahren von Hamburger Rechnung, weshalb diese Methode auf Exaktheit am ehesten Anspruch erheben kann. Krocker und Dietrich führen zwar an, dass ihre Methode eine sehr genaue ist, doch ergibt sich aus ihren Beleganalysen ein Fehler bis zu 3,7 % vom Werte des Stickstoffs.

Wie bereits gezeigt wurde, führen alle die Restmethoden auf die Bestimmung des überschüssigen Hypobromitsauertoffs zurück. In der Bromlauge befindet sich aber neben Bromid und Hypobromit — je nach der Art der Herstellung und dem Alter der Bromlauge — eine schwankende Menge von Bromat. Der Bromatsauerstoff ist zwar in alkalischer Lösung nicht aktiv gegenüber Ammoniak, wohl aber in sauerer Lösung gegenüber Jodkalium. Im folgenden soll gezeigt werden, dass sich die Methode der Ammoniakbestimmung eben so gut durch Bestimmung des restierenden Gesamtsauerstoffs (Hypobromit- + Bromatsauerstoff) ausführen lässt. Das Verfahren ist kurz das folgende: Eine gemessene Menge der Bromlauge wird mit Jodkalium versetzt, angesäuert, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Eine gleiche Menge der Bromlauge wird

[1]) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas **2**, No. 5; diese Zeitschrift **23**, 593 (1884); Zeitschrift f. Biologie **20**, 286; diese Zeitschrift **24**, 146 (1885).

[2]) Zeitschrift f. Elektrochemie **10**, 789 (1904).

mit der ammoniakhaltigen Probe in Wechselwirkung gebracht, dann wird wieder mit Jodkalium versetzt, angesäuert, und das sich noch ausscheidende Jod wird mit Thiosulfat gemessen. Die Differenz beider Titrationen entspricht der Menge des zur Ammoniakoxydation verwendeten Hypobromitsauerstoffes.

Gegenüber der Hypobromitsauerstoffrestmethode hat obiges Verfahren die folgenden Vorteile voraus:

1. Die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs durch Versetzen der alkalischen Lösung mit Jodkalium, Ansäuern und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Thiosulfat ist ein exakteres, einfacheres und genaueres Verfahren wie die Bestimmung des Hypobromitsauerstoffes mit arseniger Säure nach der Tüpfelmethode (P e n o t) oder der doppelten Restmethode (H a m b u r g e r).

2. Die Bromlauge ist in bezug auf Gesamtsauerstoff ungleich titerbeständiger wie in bezug auf den Hypobromitsauerstoff, ein Umstand, der auf den in alkalischer Lösung zwar langsam aber immerhin merklich verlaufenden Vorgang

$$3\,NaBrO = 2\,NaBr + NaBrO_3$$

zurückzuführen ist. Der Verlauf dieser Reaktion ändert nichts an dem Titer in bezug auf Gesamtsauerstoff. Letzter erfährt zufolge des Vorganges

$$2\,NaBrO = 2\,NaBr + O_2$$

mit der Zeit ebenfalls eine Verringerung, jedoch zu einem ganz unerheblichen Grade. Der Wirkungswert von 50 *cc* der benutzten Bromlauge änderte sich innerhalb drei Wochen von 47,05 *cc* auf 46,97 *cc* Thiosulfat. Der Gesammtsauerstofftiter der Bromlauge kann demnach als praktisch konstant angesehen werden. Von der Thiosulfatlösung und der Bromlauge darf daher ein für allemal ein hinreichender Vorrat hergestellt werden.

Gegenüber der gasvolumetrischen Methode hat das Verfahren die folgenden Vorteile voraus:

1. Es erfordert keinen eigenen Apparat (Azotometer, beziehungsweise Nitrometer), sondern man findet mit Pipette und Bürette sein Auskommen.

2. Der Fehler, der durch die Löslichkeit des Stickstoffgases in der Bromlauge — es wird sich in der Regel um übersättigte Lösungen handeln — bedingt ist und der die Zuhilfenahme einer Tabelle erforderlich macht, fällt weg. Ebenso entfallen die beiden anderen Fehler-

quellen, die mit der bei Gasanalysen notwendigen Berücksichtigung von Temperatur und Druck verknüpft sind.

Dann war zu erwarten, dass das Verfahren mit der azotometrischen Methode und der Hypobromitsauerstoffrestmethode folgende Fehlerquellen gemeinsam hat:

1. Die Reaktion zwischen Ammoniak und Hypobromit ist — worauf G. Lunge[1]) aufmerksam macht — keine ganz glatte, indem dieselbe bei einer bestimmten Grenze stehen bleibt, welch' letztere von der Temperatur und dem Zustande der Bromlauge abhängig sein mag. Nach Lunge kann mit Abweichungen bis zu 0,5 % des wirklichen Gehaltes gerechnet werden.

Man kann sich leicht durch den folgenden einfachen Versuch davon überzeugen, dass der quantitative Verlauf der in Betracht kommenden Reaktion tatsächlich eine erhebliche Zeit erfordert. Bringt man zu einer alkalischen Hypobromitlösung überschüssiges Ammoniak, so tritt zwar stürmische Gasentwicklung ein, die gelbe Farbe des Hypobromits verschwindet aber trotz des im Überschuss zugesetzten Ammoniaks nicht vollständig. Auf Zusatz von Jodkalium scheidet sich noch immer Jod aus, das durch Stärkelösung nachgewiesen werden kann.[2]) Erst nach längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches scheint das Hypobromit vollständig zu verschwinden.

Noch weniger quantitativ wie die Reaktion zwischen Hypobromit und Ammoniak verläuft die Wechselwirkung zwischen Hypobromit und Harnstoff.[3]) Der Fehler beträgt durchschnittlich 9 % (Lunge loc. cit.).

Wenn auch zwischen der Menge des entwickelten Stickstoffs, beziehungsweise des reduzierten Hypobromits, und der Menge des Ammoniaks, beziehungsweise Harnstoffs, keine strengen stöchiometrischen Beziehungen existieren, so scheint zwischen beiden Grössen sehr nahe Proportionalität zu bestehen, ein Umstand, welcher es ermöglicht, die auf dieser Reaktion basierenden Methoden zu empirischen auszugestalten.

2. Die Einwirkung von Hypohalogeniten auf Ammoniak erfolgt nicht allein unter Bildung von Stickstoff, sondern die Oxydation des

---

[1]) Chem. Industrie **8**, 165 (1885).

[2]) Dass freies Jod neben freiem Alkali längere Zeit bestehen kann, darüber vergl.: C. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **84**, 393 (1861); C. M. van Deventer, Chem. Weekblad **2**, 135 (1905)

[3]) Vergl. u. a. G. Hüfner, Zeitschrift f. physiol. Chemie **1**, 350; diese Zeitschrift **17**, 517 (1878).

Ammoniaks geht zu einem Bruchteil weiter unter Bildung von Stickstoffsauerstoffverbindungen. Dieser Bruchteil ist bei der Reaktion Ammoniak-Hypochlorit ein grösserer wie bei der Reaktion Ammoniak-Hypobromit.[1]) Die Verwendung der Bromlauge muss aus diesem Grunde der der Hypochloritlauge vorgezogen werden. Die Menge der gebildeten Stickstoffsauerstoffverbindungen dürfte, nach den angestellten Versuchen zu schliessen, bei der Einwirkung von Hypobromit auf überschüssiges Ammoniak eine grössere sein als bei der Einwirkung von überschüssigem Hypobromit auf Ammoniak. Ausserdem scheint der Verlauf dieser nachteiligen Reaktion durch die Gegenwart analytisch kaum nachweisbarer Spuren fremder Substanzen ausserordentlich katalytisch beeinflusst zu werden.

Die stattgehabte Bildung der Stickstoffsauerstoffverbindungen wird sich bei dem Gesamtsauerstoffrestverfahren dadurch zu erkennen geben, dass bei der Resttitration mit Thiosulfat die Lösung nachbläut, welches Nachbläuen auf die katalytische Beschleunigung der Oxydation von Jodwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Stickoxyd oder salpetriger Säure zurückzuführen ist.[2])

In wie weit die unter 1 und 2 angeführten Umstände die Genauigkeit des Gesamtsauerstoffrestverfahrens beeinflussen, wird aus den noch anzuführenden Beleganalysen hervorgehen.

Gegenüber der exakten azidimetrischen Ammoniakbestimmung hat endlich das azotometrische Verfahren, die Hypobromitrestmethode und die Gesamtsauerstoffrestmethode in erster Linie die Raschheit der Ausführung voraus, indem in der Mehrzahl der Fälle die vorherige Destillation des Ammoniaks entfallen können wird.

Experimenteller Teil.

Bereitung der Lösungen.

Entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$8\,NaOH + 3\,Br_2 + 2\,NH_4Cl = 2\,NaCl + 6\,NaBr + 8\,H_2O + N_2$$

würde eine jodometrisch-normale Ammoniaklösung $^1/_3\,NH_3\,g$, beziehungsweise $^1/_3\,NH_4Cl\,g$ pro Liter gelöst enthalten. Wendet man die in der Jodometrie üblichen $^n/_{10}$-Lösungen an, so würde sich die Herstellung einer $^n/_{20}$-NH_4Cl-Lösung als am zweckmäfsigsten erweisen. Der Gehalt

[1]) Vergl. N. Schilow, Zeitschrift f. physik. Chemie **42**, 647 (1903).
[2]) J. Volhard, Liebig's Annalen **198**, 318 (1878).

einer derartigen Salmiaklösung, welche azidimetrisch $^{n}/_{60}$ wäre, wäre wieder nur auf jodometrischem Wege genau festzustellen. Um aber zu Studienzwecken den Gehalt der Chlorammonlösung auf gewichtsanalytischem, azidimetrischem und jodometrischem Wege bestimmen und die Resultate untereinander vergleichen zu können, ist es zweckmäfsiger, von den Zehntelnormallösungen der Jodometrie Abstand zu nehmen, und die Salmiaklösung $^{n}/_{4}$, die Thiosulfatlösung und die Bromlauge $^{n}/_{2}$ im jodometrischen System zu wählen. Bei der praktischen Ausübung des Verfahrens können natürlich auch die üblichen Zehntelnormallösungen in Anwendung gebracht werden.

Zur Bereitung der Chlorammonlösung wurde der Salmiak des Handels bei möglichst niedriger Temperatur sublimiert, und vom Sublimat, das vorher über Ätznatron und Schwefelsäure getrocknet wurde, wurden 4,5 *g* pro Liter gelöst.

Zur Bereitung der Thiosulfatlösung wurden 130 *g* des Salzes unter Zufügung von etwa 1 *cc* $^{2n}/_{1}$-NaOH-Lösung zu einem Liter gelöst.

Zur Herstellung der Bromlauge wurden 40 *g* Brom allmählich in einem Liter Normalnatronlauge gelöst. Da die Einwirkung von Brom auf Alkali im Sinne der Gleichung

$$Br_2 + 2\,NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$$

erfolgt, so entspricht die angewandte Natronlauge der doppelten Menge der theoretisch erforderlichen.

Bestimmung des Gehaltes der Ammoniumchloridlösung.

Zur Gehaltsbestimmung der Salmiaklösung wurden stets 50 *cc* mit Hilfe einer Pipette der Lösung entnommen.[1])

1. 50 *cc* der Lösung wurden mit 5 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt und bei 60 bis 70° C. eingedampft. Hierauf wurde die Platinschale mit einem Uhrglas bedeckt und bei 105° vorsichtig getrocknet. Platinschale samt Uhrglas, auf welchem sich 0,2 *mg* Salmiak während des Trocknens niedergeschlagen haben, wurde hierauf gewogen.

2. Die Fällung erfolgte in der üblichen Weise als Platinsalmiak, welcher in Platin übergeführt und gewogen wurde.

3. In einer dritten Probe wurde mit Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber ausgewogen.

---

[1]) Die analytischen Bestimmungen wurden von P. Artmann ausgeführt.

4. Der Gehalt der Lösung wurde azidimetrisch bestimmt. Die Titerstellung der Säure wurde mit Natriumoxalat nach S. Sörensen[1]) vorgenommen. Das Präparat wurde von der Firma Kahlbaum als »Natriumoxalat nach Sörensen« bezogen und erwies sich als den Anforderungen Sörensen's entsprechend.

1 *cc* Säure = 0,9210 *cc* Lauge.

Einwage an Oxalat:	Äquivalent der Lauge:	Titer in NH_4Cl:
0,4946 *g*	43,57 *cc*	0,009061 *g*
0,4484 «	39,45 «	0,009073 «
0,4887 «	43,11 «	0,009049 «

Der Titer der Lauge beträgt daher im Mittel:

0,009061 *g* NH_4Cl
0,002888 « NH_3
0,002377 « N.

50 *cc* der Chlorammonlösung entsprechen nach obigen vier Bestimmungen:

1. 0,2206 *g* Ammoniumchlorid oder 0,2206 *g* NH_4Cl;
2. 0,3994 « Platin « 0,2195 « «
3. 0,5934 « Silberchlorid « 0,2215 « «
4. 24,42 *cc**) Lauge « 0,2213 « «

*) Mittel aus zwei Bestimmungen zu 24,41 und 24,43 *cc*.

Titerstellung der Thiosulfatlösung auf jodometrischem Wege.

Der Titer der Thiosulfatlösung wurde auf vierfache Art ermittelt.

1. Eine gewogene Menge von Kaliumjodat der Firma Merck wurde gelöst, mit Jodkalium versetzt, angesäuert und titriert.

Einwage	Verbrauch an Thiosulfat	Jodtiter
0,5459 *g*	29,50 *cc*	0,06584 *g*
0,7004 «	37,85 «	0,06584 «
	im Mittel:	0,06584 *g*

[1]) Diese Zeitschrift **36**, 639 (1897); **42**, 333 u. 512 (1903); **44**, 141 (1905); S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, diese Zeitschrift **44**, 156 (1905) und **45**, 217 (1906]; J. Sebelien, Chemiker-Zeitung **29**, 638 (1905); G. Lunge, Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 195, 225 u. 265 (1904); **18**, 1520 (1905); W. Fresenius, Bericht der Intern. Analysen-Kommission an den VI. Intern. Kongress für angew. Chemie in Rom 1906 (Zürich 1906), S. 71 ff.; diese Zeitschr. **45**, 522.

2. Der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit reinem Jod gestellt, das nach L. L. de Koninck[1]) durch Sublimation eines Gemisches von Jodkalium und Kaliumbichromat gewonnen wurde. Vor der Titration wurde in Anbetracht des Alkaligehaltes der Thiosulfatlösung mit Schwefelsäure angesäuert.[2])

Jodeinwage	Verbrauch an Thiosulfat	Jodtiter
2,1648 *g*	32,90 *cc*	0,06580 *g*
3,0246 «	45,95 «	0,06582 «
1,8672 «	28,30 «	0,06598 «
in Summe: 7,0566 *g*	107,15 *cc*	0,06586 *g* [3])

3. Die Titerstellung der Thiosulfatlösung wurde nach dem Verfahren von J. Volhard[4]) unter Zuhilfenahme einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt vorgenommen

Das Mittel aus drei Bestimmungen ergab: 1 *cc* Thiosulfat = 1,025 *cc* Permanganat.

Der Titer der Permanganatlösung wurde zunächst mit dem »Natriumoxalat nach Sörensen« eingestellt.

Natriumoxalat	Permanganat	Jodtiter der Thiosulfatlösung
2,0004 *g*	58,90 *cc*	0,06592 *g*
1,4640 «	43,15 «	0,06585 «
1,4590 «	42,89 «	0,06602 «
	Im Mittel:	0,06593 *g*

Schliesslich erfolgte die Titerstellung der Permanganatlösung mit Hilfe eines Eisendrahtes (99,73 % Eisen) nach der Methode von Reinhardt-Zimmermann.[5])

Eisendraht	Permanganat	Jodtiter der Thiosulfatlösung
0,8928 *g*	31,52 *cc*	0,06579 *g*
0,7662 «	27,05 «	0,06579 «
	Im Mittel:	0,06579 *g*

[1]) Bull. de l'assoc. belge des chimistes **17**, 15 (1903); Chem. Zentralblatt **1**, 1435 (1903); Bull. de l'assoc. belge des chimistes **17**, 157 (1903); Chem. Zentralblatt **2**. 524 (1903).

[2]) Vergl. G. Topf, diese Zeitschrift **26**, 137, 277 (1887).

[3]) Der nach diesem Verfahren berechnete Mittelwert wurde mit Rücksicht auf die stark schwankenden Einwagen an Jod dem arithmetischen Mittel vorgezogen.

[4]) Liebig's Annalen **198**, 318 (1879).

[5]) Vergl. A. Skrabal, diese Zeitschrift **42**, 402 (1903).

Der Titer der Thiosulfatlösung wurde demnach nach vier voneinander unabhängigen Verfahren eingestellt, welche die Resultate ergaben:

Titersubstanz	Jodtiter
Kaliumjodat . . .	0,06584 *g*
Jod	0,06586 «
Natriumoxalat . .	0,06593 «
Eisendraht . . .	0,06579 «

Der Mittelwert 0,06585 *g* stimmt sehr gut mit dem Titer überein, welcher mit Hilfe des nach de Koninck gereinigten Jods gewonnen wurde.

1 *cc* der Thiosulfatlösung entspricht also:

0,06585 *g* J,
0,009253 *g* NH_4Cl,
0,002949 *g* NH_3,
0,002427 *g* N.

Bestimmung des Gehaltes der Ammonchloridlösung nach dem Gesamtsauerstoffrestverfahren.

Zu 50 *cc* der Hypobromitlösung wurde Jodkalium zugesetzt, hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 50 *cc* der Hypobromitlösung entsprachen nach zwei Versuchen 47,05 *cc* der Thiosulfatlösung.

Mit Hilfe der Pipette wurden in ein Becherglas, in welchem sich 50 *cc* der Chlorammonlösung befanden, 50 *cc* der Hypobromitlösung gebracht. Während dieser Operation muss das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt gehalten werden, um einen Verlust durch Verspritzen infolge der Stickstoffentwicklung zu vermeiden. Nach kurzem Umschütteln wurde festes Jodkalium eingetragen, wobei zufolge Aufhebens des Übersättigungszustandes, abermals stürmische Gasentwicklung eintrat. Das Becherglas muss daher auch während des Zusetzens von Jodkalium bedeckt bleiben. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

50 *cc* der Chlorammonlösung entsprachen derart:

Thiosulfatlösung *cc*	NH_4Cl *g*
47,05 — 23,15 = 23,90	0,2211
47,05 — 23,12 = 23,93	0,2214
im Mittel:	0,2213.

50 *cc* der Chlorammonlösung entsprachen daher

nach der	azidimetrischen Methode	0,2213 *g*	NH_4Cl,	
« «	Wägung als Pt . . .	0,2195 «	«	,
« «	« « NH_4Cl .	0,2206 «	«	,
« «	« « AgCl .	0,2215 «	«	,
« «	jodometrischen Methode	0,2213 «	«	.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Gesamtsauerstoffrestmethode Resultate liefert, welche mit denjenigen der verlässlichsten Methode, der azidimetrischen Ammoniakbestimmung, übereinstimmen.

Nach der Tatsache, dass die Reaktion Hypobromit-Ammoniak nicht vollständig verläuft, war eher zu erwarten, dass die Resultate etwas zu niedrig ausfallen würden. Die vollständige Übereinstimmung mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, dass die letzten Reste des Ammoniaks während des Ansäuerns der Hypohalogenitlösung wegoxydiert werden. Mit der Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Hypobromit-Ammoniakreaktion [1]) wird auch diese Frage ihre Lösung finden.

Bei der jodometrischen Bestimmung der im Überschuss angewandten Bromlauge mit Hilfe von Thiosulfat zeigte sich die Erscheinung des »Nachbläuens« nicht im geringsten. Das Ammoniak wurde demnach bloss zu Stickstoff oxydiert. Doch ist zu bemerken, dass die Bestimmungen in Lösungen von reinem, durch Sublimation gewonnenem Ammoniumchlorid vorgenommen wurden. Bei den folgenden Untersuchungen von käuflichen Ammonsalzen konnte ein Nachbläuen beobachtet werden. Die durch diese weitergehende Oxydation des Ammoniaks bedingten Fehler werden — wie die folgenden Versuche zeigen — hinreichend kompensiert durch die von dem Stickoxyd katalysierte Oxydation des Jodwasserstoffs durch Luftsauerstoff. Es wurde im folgenden derart verfahren, dass so lange Thiosulfatlösung zufliessen gelassen wurde, bis die Entfärbung fünf Minuten bestehen blieb. Die zu letzterem Zwecke erforderliche Thiosulfatmenge betrug im äussersten Falle nie mehr wie 0,2 *cc*.

Das Ausbleiben oder Auftreten des Nachbläuens ist demnach ein ausserordentlich empfindlicher Indikator, welcher anzeigt, ob die Reaktion zwischen Ammoniak und Hypobromit glatt verlaufen ist oder nicht. Bei

---

[1]) Vergl. W. A. Noyes und A. C. Lyon, The Journal of the American Chemical Society **23**, 460 (1901); J. Stieglitz, The Journal of the American Chemical Society **23**, 797 (1901).

der azotometrischen Methode oder dem Hypobromitrestverfahren fehlt ein derartiger Anzeiger.

Von der Probesubstanz wurde eine Lösung hergestellt und in einem Teil der Lösung der Ammoniakgehalt nach der jodometrischen und in einem anderen gleichen Teil nach der azidimetrischen Methode (Destillationsmethode) bestimmt.

Probesubstanz	Thiosulfat *cc*	Gehalt an NH_3 *g*	Kalilauge *cc*	Gehalt an NH_3 *g*
Ammonsulfat . . .	46,97—22,12	0,07623	26,42	0,07630
Ammonnitrat . . .	46,97—25,48	0,06337	21,95	0,06339
Ammonkarbonat . .	46.97—32,60	0,04238	14,70	0,04245
Wässriges Ammoniak .	46,97— 5,08	0,12352	43,20	0,12480
Phosphorsalz	46,97—24,11	0,07110	24,64	0,07114
Zinkammonsulfat . .	47,05—23,36	0,06986	24,18	0,06983
Ammoniumalaun . .	47,05—29,25	0,05242	18,05	0,05212

Wie die Versuche zeigen, lässt sich das Verfahren auch zur Bestimmung des Ammoniaks neben Nitraten anwenden. Es versagt hingegen bei Gegenwart von freier Salpetersäure, was darauf zurückzuführen ist, dass letztere in der Regel durch salpetrige Säure und nitrose Gase verunreinigt ist.

Endlich wurde das Verfahren auch bei der Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl in Anwendung gebracht. Als Probesubstanz diente Harnsäure. 1,0780 *g* Harnsäure wurden mit 5 *g* Phosphorpentoxyd und 25 *cc* konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen [1]), mit Wasser auf 500 *cc* gebracht, und in je 50 *cc* wurde die Bestimmung des Stickstoffs vorgenommen. Das jodometrische Verfahren ergab $(46{,}97 - 32{,}26) \times 0{,}002427 = 0{,}03570\ g$ oder 33,13 % Stickstoff und die azidimetrische Methode $14{,}95 \times 0{,}002377 = 0{,}03554\ g$ oder 32,98 % Stickstoff, gegen 33,33 % der Theorie.

Bei dieser Titration stellte sich kein Nachbläuen ein, was wohl wieder dadurch zu erklären ist, dass man es nach dem Aufschliessen der Harnsäure mit einer Lösung von Ammonsulfat zu tun hatte, welche genügend rein, also frei von katalysierenden Verunreinigungen war.

---

[1]) Vergl. J. König, Untersuchung landw. Stoffe, 2. Aufl. (Berlin 1898). S. 133.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in freiem Ammoniak oder in Ammoniumsalzen versetzt man die Probe mit einer gemessenen Menge von Bromlauge im Überschuss und bestimmt letzteren nach Zusatz von Jodkalium und Ansäuern mit Thiosulfat.

Der Titer der Thiosulfatlösung wird entweder nach irgend einem jodometrischen Verfahren oder empirisch mit Hilfe eines Ammonsalzes von bekanntem Gehalt eingestellt.

Der gegenseitige Wirkungswert von Thiosulfat und Bromlauge wird durch Versetzen der letzteren mit Jodkalium und Säure und Titration des ausgeschiedenen Jodes bestimmt.

Obiges Verfahren liefert bei reinen Ammonsalzen genaue, bei unreinen Ammonsalzen befriedigende Resultate. Auf keinen Falle stehen die letzteren denen der azotometrischen Methode nach.

Wir möchten uns die Anwendung des obigen Verfahrens für jene Fälle vorbehalten, in welchen Phosphorsäure, Arsensäure und zweiwertige Metalle (Magnesium, Mangan, Zink u. s. w.) als Ammoniummetallphosphat, beziehungsweise Arseniat gefällt werden.

Es erübrigt uns noch dem Vorstand unseres Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Georg Vortmann, für die zahlreichen Ratschläge, welche uns während der Ausführung obiger Arbeit zuteil wurden, und das Interesse, das er unseren Versuchen entgegenbrachte, an dieser Stelle zu danken.

Nachschrift.

Während der Drucklegung obiger Abhandlung wurden wir auf eine Arbeit von E. Rupp und E. Rössler[1]) aufmerksam, welch letztere zur jodometrischen Bestimmung des Ammoniaks — von einigen Abweichungen abgesehen — ähnlich wie wir verfahren. Mit Rücksicht auf die von uns angestellte, eingehende analytische Prüfung der nach der jodometrischen Methode gewonnenen Resultate scheint uns aber die Veröffentlichung unserer Abhandlung nicht überflüssig geworden zu sein.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule, im April 1906.

[1]) Archiv d. Pharm. **243**, 104 (1905).

Über jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat.

Von

Tadeusz Milobendzki.

Seitdem Sörensen und Andersen experimentell bewiesen haben[1]), dass das wasserfreie Natriumoxalat eine für die Titration vorzügliche Grundsubstanz ist, wurden weitere vergleichende Untersuchungen auf diesem Gebiet der Chemie angestellt.

Mich interessierte vor Allem die Volhard'sche Methode[2]) der jodometrischen Titerbestimmung von Kaliumpermanganat, weil sie gestattet, auf Grund der ausgeschiedenen Jodmenge auch den Titer von Thiosulfat zu bestimmen nach den bekannten Gleichungen

$$10\,KJ + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 10\,J + 6\,K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O;$$

$$2\,J + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Man kann aber auch umgekehrt den Titer der Thiosulfatlösung mit einer abgewogenen Jodmenge bestimmen und darauf den Wirkungswert zwischen Thiosulfat und Permanganat ermitteln.

Viele Forscher haben die Genauigkeit obiger Methode geprüft und als Beweise ihrer Vorzüglichkeit zahlreiche experimentelle Daten beigebracht. Diese Ergebnisse sind aber nicht einwandsfrei, weil in allen Fällen die Titerstellung der Permanganatlösung mit solchen Substanzen vorgenommen wurde, welche heute nicht mehr als Grundsubstanzen angesehen werden dürfen, wie zum Beispiel wässerige Oxalsäure, Eisendraht und Eisenammoniumsulfat.

Auch die Abhandlung Dupré's[3]) über das gleiche Thema ist wenig überzeugend, weil das elektrolytisch abgeschiedene Eisen, wie bekannt, nicht immer einheitlich ist, das heisst, nicht immer nur reines Eisen enthält.

Es blieb also übrig, vergleichende Versuche mit wasserfreiem Sörensen'schen Natriumoxalat auszuführen; es unterliegt heute keinem Zweifel mehr, dass dieses Salz sich vorzüglich ohne Weiteres zu Zwecken der Urprüfung von Titerflüssigkeiten verwenden lässt. Für meine Untersuchungen wählte ich folgenden Weg: Zuerst wurde der Titer von

---

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 156.
[2]) Liebig's Annalen **198**, 333.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 815.

Kaliumpermanganat direkt mit Natriumoxalat bestimmt und darauf jodometrisch im Sinne der oben erwähnten Gleichungen; der Titer von Thiosulfat wurde mit einer abgewogenen Jodmenge ermittelt und schliesslich beide Werte für Kaliumpermanganat mit einander verglichen. Sollten sich dabei nicht übereinstimmende Resultate ergeben, so blieb es übrig festzustellen, ob der Unterschied nicht in den Fehlergrenzen der Untersuchung liegt. Zu diesem Zwecke musste ich vorher die zur Titration benutzten Büretten und Grammgewichte einer Prüfung unterwerfen, um mich gleichzeitig überzeugen zu können, welche zufälligen Fehler beim Ablesen und Abmessen von Flüssigkeiten berücksichtigt werden müssen.

1. Prüfung der Grammgewichte.

Die Prüfung wurde durch Summieren und doppeltes Abwägen auf einer analytischen Wage vorgenommen, deren Zeiger bei Belastung von 1 *mg* um 3 Teilstriche verschoben wurde. Da ich beim Wägen Zehntelteile der Skala unterschied, so konnte ich leicht $^1/_{30}$ Milligramm abschätzen. Um Aufklärung zu geben, in wie weit die im Handel befindlichen Grammgewichte den Anforderungen an Genauigkeit entsprechen, finde ich es nicht überflüssig, die Ergebnisse meiner Prüfung an dieser Stelle zu veröffentlichen.

Tabelle I.

50	*g* = 49,99982,	rund	49,9998 *g*	0,5 *g*	= 0,49997	rund	0,5000
20	*g* = 20,00001,	«	29,0000 *g*	0,2	= 0,19999	«	0,2000
10	*g* = 10,00019,	«	10,0002 *g*	0,1	= 0,09997	«	0,1000
10′	*g* = 9,99983,	«	9,9998 *g*	0,1′	= 0,10001	«	0,1000
5	*g* = 5,00010,	«	5,0001 *g*	0,05	= 0,05002	«	0,0500
2	*g* = 2,00002,	«	2,0000 *g*	0,02	= 0,02005	«	0,0200
1	*g* = 1,00002,	«	1,0000 *g*	0,01	= 0,01001	«	0,0100
1′	*g* = 1,00003,	«	1,0000 *g*	0,01′	= 0,00996	«	0,0100
1″	*g* = 0,99996,	«	1,0000 *g*	Reiter	= 0,01004	«	0,0100

Demnach erwiesen nur die schwereren Grammgewichte keine Übereinstimmung mit der Wage.

2. Prüfung der Büretten.

Bei der Prüfung meiner Büretten habe ich das Auswägen des Wassers nach den Vorschriften der Berliner Kommission ausgeführt; das Gewicht

wurde ebenfalls nach den Tabellen dieser Kommission auf das Volumen umgerechnet unter Berücksichtigung des atmosphärischen Druckes, der Temperatur des Wassers und der Luft. Das Entleeren der Büretten habe ich doch etwas anders bewerkstelligt, nämlich, wir Chemiker lassen die Lösung nicht an der Wand des Becherglases, sondern direkt in dasselbe fliessen, ohne dabei den letzten Tropfen fortzunehmen. Wir legen uns davon Rechenschaft ab, dass die Genauigkeit unserer Analysen bis zu $^1/_2$ Tropfen (0,03 *cc*) erreicht werden kann. Bei der Prüfung der Büretten, das heisst, wenn es sich nicht um eine rasche Sichtbarmachung des Endpunktes einer Reaktion handelt, kann der letzte Tropfen abgenommen werden, es ist aber nicht erforderlich, das Wasser an der Wand des Gefässes ablaufen zu lassen. Ferner lassen die meisten Chemiker nicht auf einmal ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit bei völlig offenem Hahn aus der Bürette ausfliessen und lesen erst nach Verlauf von 2 Minuten, wie die Kommission in Vorschlag bringt, das verbrauchte Volumen ab, sondern das Entleeren der Büretten wird langsam vorgenommen, so dass die Bestimmung nicht etwa 3—4 Minuten dauert, sondern länger, 5—10 und infolgedessen fliesst auch mehr Flüssigkeit aus.

Bei der Ausführung einer analytischen Bestimmung mit Hilfe einer nach den Angaben der Berliner Kommission graduierten Bürette begehen wir gewöhnlich einen Fehler. Es wird in der Tat mehr Flüssigkeit verbraucht als aufnotiert; und deswegen folgte ich den Vorschriften der Kommission nicht. Bei der Prüfung der Büretten habe ich das Entleeren der Flüssigkeit auf dieselbe Art und Weise wie bei allen darauf folgenden analytischen Bestimmungen vorgenommen. Ich benutzte stets dieselben Büretten, und zwar Marke T. M. I für Thiosulfatlösung und Marke T. M. II für Kaliumpermanganatlösung. Beide Büretten waren nicht besonders gut; die Teilstriche waren breit, die Öffnungen der Hähne ziemlich weit; ein Tropfen von der Bürette T. M. I war = 0,06 *cc*, von der Bürette T. M. II = 0,08 *cc*.

Dennoch kann ich, wie aus den Tabellen II und III ersichtlich, verbürgen, dass beide Büretten bis 48 *cc* Inhalt mit einer Genauigkeit von 0,01 % bemessen waren, weil ich nur in einem Falle (T. M. II der Raum von 0—36, Reihe 3) einen derartigen Fehler konstatieren konnte.

Tabelle II (Bürette T. M. I).

Tabelle III (Bürette T. M. II).

Raum von 0 bis	Gewicht des ausgegossenen Wassers in *g*	Temperatur des Wassers	Druck und Temperatur der Luft	Dem Gewicht des Wassers entsprechendes Volumen in *cc* Wasser 4° Glas 15°	im Mittel	Maxim. Unterschied der einzelnen Bestimmungen in *cc*	Fehler der einzelnen Bestimmungen		Mittlerer Fehler in %	Dauer der Entleerung in Minuten
							cc	%		
	32,9379	16,0	743	33,0049						
	32,9336	16,2		33,0016						
33	32,9342	16,3		33,0027	33,0022	0,0054	0,0023	0,007	0,003	3,25
	32,9306	16,4	16°	32,9995						
	35,9602	16,1	743	36,0340						
	35,9610	16,3		36,0358						
36	35,9564	16,4		36,0317	36,0371	0,0154	0,0069	0,019	0,010	3,5
	35,9713	16,5	16°	36,0471						
	38,9332	16,0	743	39,0124						
	38,9403	16,2		39,0208						
39	38,9284	16,4		39,0099	39,0124	0,0142	0,0061	0,016	0,008	4
	38,9251	16,4	16°	39,0066						
	41,9416	15,5	744	42,0252						
	41,9526	15,8		42,0378						
42	41,9479	16,0		42,0342	42,0314	0,0126	0,0057	0,014	0,007	4,5
	41,9403	16,3	15°	42,0284						
	44,9874	16,3	740	45,0810						
	44,9809	16.2		45,0738						
45	44,9724	16,2		45,0653	45,0729	0,0157	0,0065	0,014	0,007	5
	44,9786	16,2	15°	45,0715						
	47,9924	16,5	741	48,0934						
	47,9879	16,6		48,0896						
48	47,9928	16,3		48,0925	48,0890	0,0130	0,0059	0,012	0,006	5,5
	47,9801	16,4	15°	48,0804						

3. Bestimmung von Kaliumpermanganat mit Natriumoxalat.

Das von Kahlbaum bezogene übermangansaure Kali, nach den Vorschriften von Krauch auf Reinheit geprüft, erwies keinen Chlor-

gehalt. Als Lösungsmittel für dasselbe (zirka 6 *g* zu 1 *l*) verwendete ich gewöhnliches destilliertes Wasser, welches in Glasflaschen aufbewahrt war. Ebenso wurde die Permanganatlösung in einer Literflasche gehalten, welche mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen war und eine der Spritzflasche ähnliche Vorrichtung besass. Die kürzere Glasröhre war mit einer Gummiblase verbunden, die längere reichte bis an den Boden der Flasche. Diese Vorrichtung gestattete mir, die Permanganatlösung vor Staub, Berührung mit Kautschuk und Ausblasen mit dem Munde zu schützen.

Das ebenfalls von Kahlbaum bezogene Natriumoxalat habe ich in drei Portionen in mit zugeschliffenen Glasstöpseln versehenen Wägegläschen abgewogen und 22 Stunden bei 240° C. getrocknet. (Zahlen 1, 2 und 3 der Tabelle IV.) Dabei konnte ich absolut keinen Gewichtsverlust konstatieren. Um mich jedoch zu überzeugen, ob die Substanz vielleicht beim Trocknen irgendwelche Veränderung erlitten hat, habe ich drei Bestimmungen (Tabelle IV, Zahlen 4, 5 und 6) mit vorher nicht getrocknetem Präparate vorgenommen. Die Titerzahlen für Kaliumpermanganat, welche sich in diesen F'ällen ergaben, waren beinahe mit denjenigen unter 1, 2 und 3 identisch; mit anderen Worten, das Kahlbaum'sche Natriumoxalat ist ohne Weiteres für den Gebrauch geeignet; es enthält im gewöhnlichen Sinne des Wortes keine Feuchtigkeit und verändert sich beim Trocknen nicht. Jedoch muss ich erwähnen, absolut trocken war das Präparat nicht, denn es enthielt noch 0,01 % [1]) Wasser, trotzdem es längere Zeit einer Temperatur von 240° C. ausgesetzt war.

Die in der ersten Reihe Tabelle IV angegebenen und direkt abgelesenen Volumina sind in der zweiten Reihe nach der Korrektur der Büretten modifiziert.

In der Reihe 3 sind die um $^1/_2$ Tropfen verringerten Volumina der Reihe 2 angedeutet, denn sobald für eine vollständige Oxydation des Oxalates noch ein Tropfen der Permanganatlösung erforderlich ist und ein Zusatz derselben eine Rosafärbung hervorruft, begeht man den kleinsten Fehler, wenn man von dem abgelesenen Volumen $^1/_2$ Tropfen abzieht.

Alle meine Bestimmungen habe ich überhaupt in derselben Weise abgerechnet. In der dritten Reihe ist ausserdem noch die beobachtete Temperatur der Lösungen aufnotiert.

---

[1]) Sörensen, diese Zeitschr. **44**, 151.

Die vierte Reihe enthält diejenigen Volumina, welche der Temperatur der Lösungen von 15° entsprechen würden. Da die angewendeten Permanganat- und Thiosulfatlösungen beinahe $^1/_5$-normal waren und die Ausdehnungen derartig verdünnter Lösungen nicht untereinander und mit der Ausdehnung des Wassers grosse Differenzen aufweisen können [1]), so habe ich, in Ermangelung entsprechender Literaturangaben, die Ausdehnung der in Rede befindlichen Flüssigkeiten nach den Tabellen für die Ausdehnung des Wassers ausgerechnet, wobei auch die entsprechende Ausdehnung des Glases berücksichtigt ist.

Die fünfte Reihe gibt das Gewicht des Oxalates an und die sechste endlich den Titer der Permanganatlösung, in Grammen des Oxalats ausgedrückt.

Tabelle IV.

	I	II	III	IV	V	VI
1.	40,39	40,41	40,37 (18,8°)	40,35 (15°)	0,5295	0,013123
2.	40,57	40,60	40,56 (17,9°)	40,54	0,5325	0,013135
3.	40,25	40,28	40,24 (17,8°)	40,22	0,5282	0,013133
4.	43,25	43,30	43,26 (18,3°)	43,24	0,5676	0,013126
5.	43,65	43,70	43,66 (16,7°)	43,65	0,5735	0,013139
6.	43,61	43,66	43,62 (16,9°)	43,61	0,5729	0,013137
					im Mittel	0,013132

das heisst 1 *cc* $KMnO_4$-Lösung = 0,013132 *g* $Na_2C_2O_4$. Diese Bestimmung ist, wie man sich leicht durch einfaches Ausrechnen überzeugen kann, mit einer Genauigkeit bis zu 0,02 % ausgeführt. Es ist klar, dass der Titer um 0,05 % vergrössert wird, wenn man das absolute Gewicht des Oxalats zu Grunde legt.

Der mittlere atmosphärische Druck, nämlich zur Zeit der Ausführung meiner Bestimmungen, also Ende Dezember 1905, weicht nach den Mitteilungen der meteorologischen Station zu Warschau nicht viel von 760 *mm* ab. Die mittlere Zimmertemperatur betrug 17,7°. Wenn man also das spezifische Gewicht des Oxalates = 2, dasjenige des Platins = 22 annimmt, so wird sich das Ausrechnen ohne Nachteil für die gewünschte Genauigkeit folgendermafsen gestalten:

1 *g* Platin nimmt einen Raum von $^1/_{22}$ *cc* Luft ein; das Gewicht dieser Luftmenge bei 760 *mm* und 17,7° = $\frac{1{,}3 \cdot 273}{1000 \cdot 22 \cdot 291} = 0{,}000055\,g$,

[1]) Vergl. Ausdehnbarkeit von $^1/_{10}$-Normal-Lösungen A. Schultze, diese Zeitschrift 21, 167.

das heisst, Platin. an der Luft gewogen, verliert 0,0055 % seines Gewichtes, also das 11-mal leichtere Oxalat verliert 0,06 % seines Gewichtes.

Demnach wird das absolute Gewicht des Oxalates, also mithin auch der Titer von Kaliumpermanganat in absolutem Gewichte ausgedrückt um (0,06—0,005) = 0,055 % grösser, also 0,013139 // $Na_2C_2O_4$.

4. Bestimmung des Titers von Thiosulfat mit einer abgewogenen Jodmenge.

Das von Kahlbaum bezogene Jodum resublimatum wurde nach Krauch auf seine Reinheit geprüft, wobei sich keine Jodcyan-Beimengung nachweisen liess. Die Vermutung vieler Chemiker, dass rohes, ja sogar sublimiertes Jod mit Jodcyanid verunreinigt ist, scheint mir, wie dies Milbauer und Hac[1]) bewiesen haben, vielfach übertrieben zu sein.

Das Reinigen und Abwägen von Jod habe ich nach den Vorschlägen Treadwell's vorgenommen. Das Jod wurde also zweimal langsam sublimiert, einmal mit Jodkalium gemengt, das andere Mal für sich über Chlorkalzium mit einem Exsikkator getrocknet, dessen Kanten nicht mit Vaselin oder irgend einem anderen Fett geschmiert waren. Das Abwägen wurde in kleinen, mit Glasstöpseln versehenen Wägegläschen in einer gesättigten Jodkaliumlösung vorgenommen.

In der Tabelle V bedeuten die vertikalen Reihen dasselbe, wie in der Tabelle IV.

Tabelle V.

1.	44,91	44,95	44,92 (17,7°)	44,90 (15°).	*cc* $Na_2S_2O_3$	= 0,9742 J,	Titer = 0,021697 J
2.	41,13	41,15	41,12 (17,4°)	41,11	„	= 0,8923 J,	„ = 0,021705 J
3.	43,11	43,14	43,11 (17,8°)	43,09	„	= 0,9354 J,	„ = 0,021708 J
4.	41,49	41,51	41,48 (17,3°)	41,47	„	= 0,8993 J,	„ = 0,021685 J
5.	44,58	44,62	44,59 (17,2°)	44,58	„	= 0,9674 J,	„ = 0,021700 J
6.	34,80	34,84	34,81 (19,2°)	34,79	„	= 0,7544 J,	„ = 0,021684 J
7.	41,78	41,80	41,77 (18,5°)	41,75	„	= 0,9057 J,	„ = 0,021693 J
8.	38,08	38,10	38,07 (19,2°)	38,05	„	= 0,8250 J,	„ = 0,021682 J
9.	36,58	36,61	36,58 (18,7°)	36,56	„	= 0,7934 J,	„ = 0,021701 J
10.	37,33	37,36	37,33 (18,6°)	37,31	„	= 0,8099 J,	„ = 0,021707 J

Mittlere Titerzahl $Na_2S_2O_3$ = 0,021696 J
ermittelt mit einer Genauigkeit ± 0,01 %

Für die ersten fünf Bestimmungen verwendete ich das 24 Stunden getrocknete Präparat, und die aus Titration mit Thiosulfat benutzte

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 286.

Jodlösung (zirka 250 *cc*) wurde mit 45 *cc* einer 2n-Schwefelsäurelösung versetzt. Die zwei darauffolgenden Bestimmungen waren mit demselben Präparate, aber ohne Schwefelsäure ausgeführt und die drei letzten ebenfalls ohne Anwendung von Säure, jedoch mit einer anderen 48 Stunden getrockneten Probe.

Als Indikator verwendete ich die mir von Herrn K. Jablczyński gütigst zur Verfügung gestellte und nach seiner Methode [1]) gereinigte lösliche Stärke, deren vorzügliche Wirkung ich an dieser Stelle betonen muss.

Die Thiosulfatlösung wurde vor 9 Monaten hergestellt. Nach Verlauf von 3 Wochen stellte sich der Wirkungswert, wie aus beigelegten Daten ersichtlich, zu 0,021714 *g* J,

1.	34,33 (15,0°) *cc* $Na_2S_2O_3$	= 0,7446 J,	Titer	= 0,021695 J
2.	37,88 (15,0°) « «	= 0,8225 J.	«	= 0,021708 J
3.	48,65 (15,0°) « «	= 1,0567 J.	«	= 0,021720 J
4.	37,84 (15,0°) « «	= 0,8224 J.	«	= 0,021733 J
			im Mittel	= 0,021714 J

und weil heute der Titer derselben Lösung zu 0,021696 *g* J ermittelt wurde, so deutet das darauf hin, dass die Thiosulfatlösung beim Stehen binnen 10 Monaten nur eine geringe, nicht 0,08 % des Titers überschreitende Veränderung erlitten hat. Nimmt man übrigens das spezifische Gewicht für Jod = 5, so wird der Titer von Thiosulfat im absoluten Gewicht ausgedrückt um (0,024 bis 0,0055) = 0,018 % vergrössert, mithin 1 *cc* $Na_2S_2O_3$ = 0,021700 *g* J.

5. Bestimmung des Wirkungswertes zwischen $KMnO_4$ und $Na_2S_2O_3$.

Die Lösung (zirka 250 *cc*), aus welcher das Jod ausgeschieden wurde, enthielt 5 *g* Jodkalium und 50 *cc* $^2/_n$-Schwefelsäure [2]).

Für die Permanganatlösung bediente ich mich derselben Bürette T. M. II und für die Thiosulfatlösung der Bürette T. M. I. Den letzten Tropfen von Permanganatlösung habe ich durch Berührung mit der Wand des Becherglases abfliessen lassen, also in diesem Falle konnte ich, der Genauigkeit halber, den $^1/_2$ Tropfen wie gewöhnlich vom ab-

---

[1]) Chemik Polski **5**, 225.

[2]) Nicht Salzsäure, vergl. Meineke. Liebig's Annalen **261**, 346.

gelesenen Volumen nicht abziehen, dagegen bei der Reduktion der ausgeschiedenen Jodmenge mit Thiosulfat wurde das Prinzip beibehalten.

Kurz gefasst — in der Tabelle VI, welche nach Art und Weise der Tabelle IV zusammengestellt ist, fällt die dritte Reihe, bezüglich der Permanganatlösung, aus, dagegen bezüglich der Thiosulfatlösung bleibt die Reihenfolge dieselbe wie in der Tabelle IV.

Tabelle VI.

1. $KMnO_4$ 39,04 39,05 (18,6°) 39,03 (15°) = $Na_2S_2O_3$ 44,80 44,84, 44,81 (18,2°) 44,79 (15°)
1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1476 *cc* $Na_2S_2O_3$
2. $KMnO_4$ 39,04 39,05 (17,9°) 39,03 (15°) = $Na_2S_2O_3$ 44,84 44,88, 44,85 (18,2°) 44,83 (15°)
1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1486 *cc* $Na_2S_2O_3$
3. $KMnO_4$ 39,10 39,11 (17,8°) 39,10 (15°) = $Na_2S_2O_3$ 44,90 44,94, 44,91 (18°) 44,89 (15°)
1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1481 *cc* $Na_2S_2O_3$
4. $KMnO_4$ 39,06 39,07 (17,8°) 39,06 (15°) = $Na_2S_2O_3$ 44,82 44,86, 44,83 (18,2°) 44,81 (15°)
1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1472 *cc* $Na_2S_2O_3$
5. $KMnO_4$ 39,06 39,07 (17,9°) 39,05 (15°) = $Na_2S_2O_3$ 44,82 44,86, 44,83 (18,3°) 44,81 (15°)
1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1475 *cc* $Na_2S_2O_3$

im Mittel 1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1478 *cc* $Na_2S_2O_3$ [Genauigkeit ± 0,02 %].
oder 1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1478 *cc* $Na_2S_2O_3$.

Nach den in Abschnitt 4 angegebenen Bestimmungen entspricht 1 *cc* $Na_2S_2O_3$ 0,021700 *g* J, also 1 *cc* $KMnO_4$ = 1,1478 . 0,021700 *g* J, da aber eine und dieselbe Menge Permanganat ($2KMnO_4$) 5 Teilen Natriumoxalat und 10 Teilen Jod äquivalent ist, so wird der mit Jod bestimmte Permanganat-Titer, auf Oxalat umgerechnet (unter Zugrundelegung der für das Jahr 1906 angegebenen Atomgewichte), gleich

$$\frac{1{,}1478 \,.\, 0{,}021700 \,.\, 5 \,.\, 134{,}10}{10 \,.\, 126{,}97} = 0{,}013153\ g\ Na_2C_2O_4.$$

Der Titer für dieselbe Permanganatlösung, direkt mit Oxalat bestimmt, betrug aber 0,013139 *g* $Na_2C_2O_4$, also die jodometrische Bestimmung gibt einen um 0,1 % grösseren Wert.

Dieser Unterschied rührt aber nicht von etwaigen Ungenauigkeiten meiner Bestimmungen her, denn der Permanganat-Titer wurde, wie gezeigt mit einer Genauigkeit von ± 0,02 % bestimmt (Abschnitt 3) und der jodometrische Titer, als Produkt von 1,1478 (± 0,02 %) und 0,021700 (± 0,01 %) ist ebenfalls mit einer Genauigkeit von ± 0,0224 % ermittelt, weil

$$\frac{\sqrt{100^2 \,.\, 0{,}02^2 + 100^2 \,.\, 0{,}01^2}}{100^2} = \pm\, 0{,}000224 = \pm\, 0{,}0224\ \%.$$

Der Unterschied zwischen beiden Titerzahlen sollte $\pm 0{,}03\,\%$ ausmachen weil

$$\pm \sqrt{0{,}02^2 + 0{,}0224^2} = \pm \sqrt{0{,}0009} = \pm 0{,}03.$$

Er beträgt dagegen $0{,}1\,\%$.

Man könnte hier auch annehmen, dass ungenügende Reinheit der Präparate den Unterschied hervorruft. Das ist aber auch nicht der Fall; was die Reinheit des Oxalates betrifft, so steht sie nach den von Sörensen und Andersen und auch unlängst von Lunge veröffentlichten Abhandlungen [1]) ausser jedem Zweifel. Ebenso verhält sich die Sache mit Jod. Die Reaktion mit Thiosulfat verläuft in saurer Lösung ebenso wie in neutraler, und eine Feuchtigkeit des Präparates konnte nicht konstatiert werden. Als Beweise dafür gelten die Bestimmungen 6, 7, 8, 9 und 10 der Tabelle V, wobei ich für den Titer übereinstimmende Zahlen erhalten habe.

Ich muss dabei erwähnen, dass Jod geringe Hygroskopizität zeigt. Wie Meineke [2]) bewiesen hat, zieht Jod nach fünftägigem Verbleiben in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre $0{,}06\,\%$ seines Gewichtes an Wasser an. Das Präparat, welches ich verwendete, hinterliess beim Erhitzen mit Silberoxyd in einer Glasröhre keinen Beschlag, war also vollkommen trocken. Bei der jodometrischen Bestimmung von Permanganat muss noch die Frage näher untersucht werden, ob tatsächlich das Permanganat so viel Jod ausscheidet, wie die Gleichung verlangt, und ob die molekularen Äquivalente für Natriumoxalat und Jod nicht eine Abänderung erfordern. Bis jetzt sind die Atomgewichte für $Na = 23{,}048$ und für $C = 12{,}0$ als sehr genau ermittelt, angenommen worden, dasjenige für Jod nicht so genau. Die neuesten Untersuchungen zeigten jedoch [3]), dass die Atomgewichte für Na, C und J etwas abweichende Zahlen aufweisen. Setzen wir für Na 23,01, für C 12,02 und für J 126,98 ein, so ergibt sich für den jodometrischen Titer der Permanganatlösung ein Wert von

$$1\,cc\ KMnO_4 = \frac{1{,}1478 \,.\, 0.0217 \,.\, 5 \,.\, 134{,}04}{10 \,.\, 126{,}98} = 0{,}013145\,g\ Na_2C_2O_4$$

und demnach würde nach der Volhard'schen Methode der Titer für $KMnO_4$ nur um $0{,}05\,\%$ grösser ausfallen ($0{,}013145 - 0{,}0131395 = 0{,}000006 = 0{,}05\,\%$).

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1520.

[2]) Diese Zeitschr. **32**. 464.

[3]) Ber. d. intern. Kommission f. Atomgewichte f. d. Jahr 1906.

Da aber nach obiger Rechnung ein Unterschied von höchstens $\pm 0{,}03\,\%$ zulässig ist, so würde die Volhard'sche Methode einen Titer um $0{,}02\,\%$ (respektive $0{,}03\,\%$) grösser angeben. Dieser Unterschied ist aber nur von sehr geringer Bedeutung und infolgedessen ist diese Methode für die analytische Praxis vollkommen geeignet.

In Anbetracht dessen, dass in der Literatur sich auch Angaben vorfinden, nach welchen die Reaktion der Jodausscheidung nicht immer eine vollkommene ist [1]), oder dass umgekehrt bei derselben auch unter gewissen Bedingungen der Sauerstoff der Luft sichtbar beteiligt wird [2]), wobei natürlich mehr Jod ausgeschieden wird, als der Gleichung entspricht, so habe ich in dieser Richtung weitere Untersuchungen vorgenommen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Museums für Industrie und Landwirtschaft zu Warschau ausgeführt. Es sei mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle der Verwaltung des Museums für ihre Gastfreundlichkeit und besonders dem Vorsteher des chemischen Laboratoriums, Herrn Dr. Jan Bielecki, für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen lebhaftesten Dank auszusprechen.

Neuere Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Kupferraffination.

Von

H. Koch.

(Mit Abbildungen.)

Die elektrolytische Kupferraffination erfordert eine scharfe Kontrolle der Laugen-Zusammensetzung, weil hiervon die Qualität des gewonnenen Kathodenkupfers im hohen Grade abhängig ist. Die regelmäfsige Untersuchung der Sulfatlaugen erstreckt sich gewöhnlich auf Bestimmung der freien Säure, der Gehalte an Kupfer und Arsen. — Für diese Untersuchungen werden die nachstehend beschriebenen, leicht ausführbaren und zuverlässigen Titriermethoden empfohlen.

---

[1]) Crotogino, Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 230.

[2]) Volhard (HNO_2), Liebig's Annalen **198**, 333, Ostwald ($KBrO_3$ bei Gegenwart von Cr_2O_3) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 137, Wagner ($K_2Cr_2O_7$) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 427.

I. Freie Säure.

Die Bestimmung der freien Säure nach Kieffer[1]) hat wegen der Unbeständigkeit des Titers bis jetzt wenig Beifall gefunden. In den verschiedenen Auflagen von Mohr's Titriermethoden kehrt bis in die neueste Zeit die stereotype Bemerkung wieder: »Die Veränderlichkeit des Gehaltes der Kupferdoppelsalzlösung hat dieser Methode bei den Praktikern am meisten geschadet.«

Aus gleichem Grunde verwirft sie Tit. Ulke in seinem Aufsatz: »Present commercial methods of copper assaying and analysis«[2]), indem er schreibt:

»The method of determining the free acid in an electrolyte by using the end-reaction with ammoniacal copper solution is not recommended, because certain foul solutions easily become turbid on standing or show cloudiness upon slight dilution, which mars the end point reading«.

Es wird im folgenden gezeigt werden, auf welche Weise die Lösung klar und ihr Titer beständig erhalten werden kann.

Kieffer's Verfahren beruht bekanntlich auf der Zersetzung, welche das Doppelsalz »Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak« bei Einwirkung freier Säure erfährt, indem letztere das Ammoniak bindet und somit schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd entstehen, welche beiden Salze sich vollkommen klar in der Flüssigkeit lösen.

$$Cu\,SO_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_2\,SO_4 = Cu\,SO_4 + 2\,(NH_4)_2\,SO_4.$$

Nach Sättigung der freien Säure tritt das Ammoniak des weiter hinzugefügten Doppelsalzes an die bereits im Kupfervitriol gebundene Schwefelsäure, schlägt Kupferhydroxyd nieder und lässt, da es nun selbst gesättigt ist, auch das mit ihm verbundene Kupferoxyd als Hydroxyd ausfallen.

$$Cu\,SO_4 + 4\,NH_3 + 4\,H_2\,O + Cu\,SO_4 = 2\,(NH_4)_2\,SO_4 + 2\,Cu\,(OH)_2.$$

Es ensteht also bei dem kleinsten Überschuss als Zeichen der beendeten Reaktion eine deutliche Trübung der Flüssigkeit.

Der Wirkungswert der Titerflüssigkeit wird zweckmäfsig nicht empirisch, sondern im System richtig gewählt. Die für 1 *l* abzuwiegende Menge ergibt sich dann aus der Formel des Salzes:

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 76.

[2]) Eng. and Min. Journal vom 16. Dez. 1899, S. 728.

$$Cu\,SO_4, 4\,NH_3 + H_2\,O = Cu\,O, SO_3, 2\,NH_3 + HO.$$

Kupferoxyd	=	39,72
Ammoniak	=	34,00
Schwefelsäure	=	40,00
Wasser	=	9,00
		122,72

Da nach der Umsetzungsgleichung 2 Moleküle Schwefelsäure mit 1 Molekül Doppelsalz in Wechselwirkung treten, so ist das Normalgewicht der Titersubstanz $\frac{122,72}{2} = 61,36$. Von dem käuflichen Salz sind seiner Feuchtigkeit wegen nach meinen Versuchen 65 *g* für die $^1/_1$-normale Lösung erforderlich. Die Haltbarkeit derselben wird durch Hinzufügen von 6 *g* schwefelsaurem Ammoniak erreicht. Die Flüssigkeit bleibt infolge dieses Zusatzes Monate hindurch vollkommen klar und ihr Titer unverändert, vorausgesetzt, dass man gut kristallisiertes Kupfer-Doppelsalz, kein Kristallmehl, anwandte.

Zur Darstellung der Titerflüssigkeit werden also 65 *g* Doppelsalz (gross kristallisiert) und 6 *g* Ammoniumsulfat abgewogen, im Becherglase mit etwa 800 *cc* destilliertem Wasser in der Kälte gelöst und nach 12-stündigem Stehen auf 1 *l* filtriert. Das angewandte Wasser muss vorher durch längeres Kochen von Kohlensäure befreit sein.

Der Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak zur Erhöhung der Titerbeständigkeit übt keinen nachteiligen Einfluss auf die Löslichkeit von Kupferoxyd aus, so dass auch beim Titrieren ganz verschiedener Laugemengen, also ohne Einhaltung bestimmter Verdünnungsverhältnisse, durchaus genügend übereinstimmende Gehalte in Litergrammen erhalten werden.

10 *cc* $^n/_1\,SO_3$ erforderten 9,9 *cc* Kiefferlösung vom Titer 1,015
und 100 « « « 99,3 « « « « 1,015

II. Kupfer.

Der Kupfergehalt der Lauge kann sehr genau und schnell mit Schwefelnatrium aus saurer Lösung titriert werden, sobald man sich besonderer Hilfsmittel zur Klärung bedient. Ich machte die Beobachtung, dass der Niederschlag von Schwefelkupfer, aus kalter schwefelsaurer Lösung durch Schwefelnatrium gefällt, sich sehr schnell und vollkommen absetzt, wenn man die Lösung mit Chloroform ausschüttelt. Schwefelkupfer wird von Chloroform aufgenommen und in der spezifisch schwereren,

deshalb auf dem Boden ruhenden Schicht dieses Körpers festgehalten, während sich die darüber stehende wässrige Lösung sofort klärt, so dass bei weiterem Zusatz titrierter Schwefelnatriumlauge stärkere und schwächere Trübungen bis zum Ende der Reaktion leicht und sicher zu erkennen sind.

Man bringt 25 *cc* der zu prüfenden Lauge in eine Stöpselflasche von zirka 350 *cc* Inhalt, setzt 20 *cc* Schwefelsäure von 25° Bé., sowie 30 *cc* Chloroform hinzu und verdünnt mit Wasser bis zur Hälfte des Flascheninhaltes. Sodann bringt man die Flasche unter die Bürette mit Schwefelnatrium, lässt davon einfliessen, setzt sogleich den Stöpsel auf und schüttelt tüchtig um.

Der Niederschlag geht sofort in die Chloroformschicht über, die darüberstehende Flüssigkeit wird wasserklar. Man wiederholt das Schütteln nach jedem Zusatz von Schwefelnatrium, bis die Fällungen schwächer und schwächer werden, und schliesslich auch nicht die geringste Trübung mehr zu erkennen ist.

Die Klärung vollzieht sich ausserordentlich schnell bei Verwendung frischer Schwefelnatriumlauge; sie verläuft dagegen träge, wenn eine abgestandene Lösung benutzt wird. Anscheinend stört der in älterer Lauge durch Zersetzung entstandene Gehalt an Thiosulfat [1]). Gewöhnlich benutzt man ein und dieselbe titrierte Lösung 5 Tage hindurch. Man erkennt nach dieser Zeit an dem trägen Absitzen des Niederschlags und der schwierigen Klärung, dass die Flüssigkeit untauglich geworden ist, und schreitet zur Erneuerung: 20 *g* käufliches Einfach-Schwefelnatrium werden in 1 *l* Wasser gelöst und der Titer mit 20 *cc* $^1/_{10}$-normaler Kupfersulfatlösung (1 *cc* = 0,00316 *g* Cu) festgestellt.

Die Lösung zeigte die folgende Veränderung: 20 *cc* Kupferlösung (= 0,0632 *g* Cu) brauchten

am	1.	Tage	15,4 *cc*	Schwefelnatrium	(1 *cc* = 0,0041 *g* Cu)
»	2.	«	15,6 «	«	0,00405 « «
»	3.	«	16,0 «	«	0,00395 « «
»	4.	«	16,5 «	«	0,00383 « «
»	5.	«	17,0 «	«	0,00372 « «

[1]) Da käufliches Schwefelnatrium unter Umständen viel Thiosulfat enthält (ich habe kürzlich 10% nachgewiesen), so ziehe ich jetzt vor, die Titrierflüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge herzustellen wie folgt:

Eine Lösung von 6 *g* Ätznatron in 500 *cc* Wasser wird halbiert, die eine Hälfte vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die andere hinzugefügt und das Gemisch zum Liter verdünnt.

Bei der Leichtigkeit und Sicherheit, mit welcher der Titer der Schwefelnatriumlösung mit Hilfe des Klärungsmittels anf Kupfer gestellt wird, ist die Erneuerung der Maſsflüssigkeit eine sehr einfache Arbeit.

Zur Erzielung guter Resultate ist ausser auf rechtzeitige Erneuerung der Lauge auch besonders darauf zu achten, dass die Menge des niedergeschlagenen Schwefelkupfers innerhalb gewisser Grenzen bleibt, weil das Chloroform nicht jede beliebige Kupfermenge aufnimmt.

Zu reiche Kupferlösungen geben unbrauchbare Resultate und müssen so geteilt werden, dass etwa 50 *cc* Schwefelnatrium zur Fällung ausreichen.

Hat man Betriebslaugen mit 40 *g* Kupfer im Liter zu titrieren, dann erfolgt die Teilung zweckmässig in der Weise, dass 25 *cc* auf 250 *cc* verdünnt und hiervon 25 *cc* (= 2,5 *cc* Originalsubstanz) der Titrierung unterworfen werden.

Die angegebenen Verdünnungsverhältnisse und Säurezusätze sind möglichst genau einzuhalten. Die Vorschriften sind das Resultat zahlreicher Versuche. Es hat sich herausgestellt, dass stärkerer Schwefelsäurezusatz unrichtige Zahlen verursacht. Salzsäure muss ausgeschlossen werden. Schwefelkupfer aus ammoniakalischer Lösung tritt nicht in Chloroform über, ebensowenig Schwefelzink.

Das giftige Chloroform kann unter Umständen durch harmlosere Niederschlagsmittel ersetzt werden. Schwefeläther, Benzin und Benzol bringen dieselbe Wirkung hervor, das heisst, auch sie reissen Schwefelkupfer an sich. Nur sind diese Körper leichter[1]) als die Probeflüssigkeit und schwimmen mit dem aufgenommenen Schwefelkupfer auf ihr. Die weiter hinzugefügte Titerflüssigkeit muss also stets den schwarzen Oberflächenbelag durchschlagen, was das Erkennen des Reaktionsendes in der darunter stehenden klaren Flüssigkeit erschwert.

Der letzteren wird deshalb die Maſsflüssigkeit zweckmäſsig unterhalb des Niederschlages zugeführt.

Man erreicht dies am einfachsten mit Hülfe eines retortenartigen Gefäses, dessen Blase mindestens 350 *cc* Inhalt hat und von dem Halse durch möglichst tiefe Einschnürung getrennt ist. Auch soll der Winkel zwischen den geometrischen Achsen des Halses und der Blase ziemlich spitz, jedenfalls kleiner als ein rechter sein. Der bequemeren Aufstellung wegen kann man die Blase mit Abplattungen versehen, eine

[1]) Als Niederschlagsmittel geeignet sind, wie spätere Versuche gezeigt haben, auch die spezifisch schwereren Flüssigkeiten: Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol.

rechtwinklig gegen die Achse des Halses, die andere 120° gegen die erste Fläche geneigt (Fig. 1 und 2).

Fig. 1.

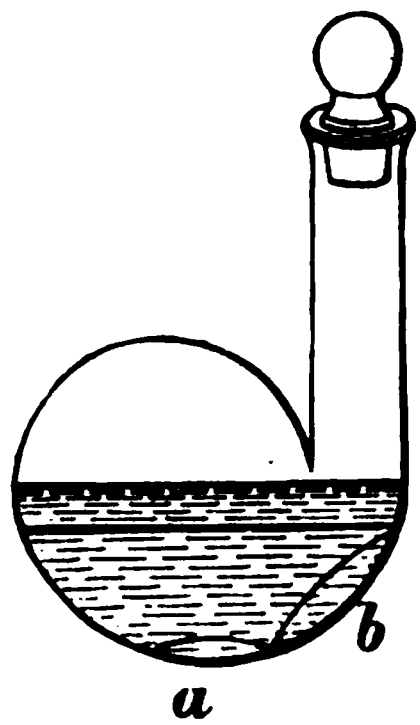
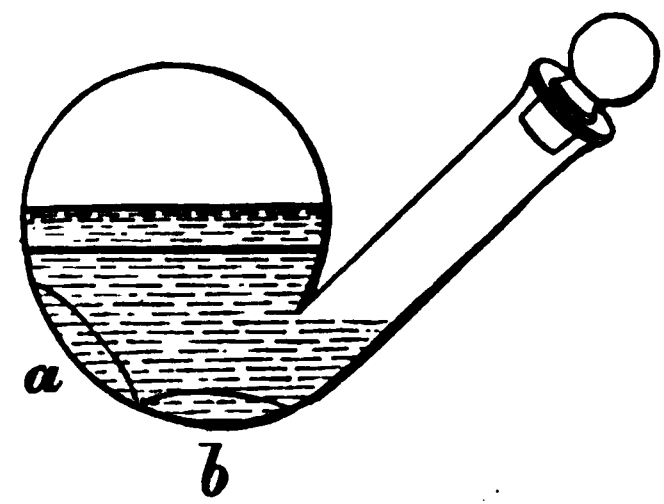


Fig. 2.



Man wendet das früher angegebene Verdünnungsverhältnis, an Stelle von Chloroform Äther an, lässt die Titerflüssigkeit in den Retortenhals laufen, schüttelt tüchtig um und stellt die Retorte behufs Klärung so, dass der Hals senkrecht steht (Fig. 1). Nachdem sich die Flüssigkeit von dem oben schwimmenden Niederschlage geklärt hat, neigt man die Retorte langsam von Fläche a auf b, so dass also nunmehr b horizontal liegt. Der Niederschlag steigt hierbei in der Retortenkugel in die Höhe, während im Halse nur klare Flüssigkeit zurückbleibt, in welcher eine weitere Fällung bei Zusatz von Schwefelnatriumlauge sehr gut zu erkennen ist.

Da die Gefässe nicht erhitzt werden, ist es zweckmäfsig, sie aus starkem Glase herzustellen, weil sie andernfalls beim starken Schütteln leicht zerbrechen. Diese Titriergefässe liefert Hugershoff-Leipzig.

Die Methode ist natürlich auch für die Kupferbestimmung in armen Erzen (Schiefern und dergleichen) sehr geeignet. Notwendig ist hier die vorherige Abscheidung des Eisens mittels Ammoniaks, da Eisenoxydsalze Schwefelnatrium verbrauchen und die Reduktion zu Oxydul entweder zu umständlich oder ohne Abscheidung von metallischem Kupfer überhaupt nicht ausführbar ist.

Besondere Vorteile bietet das Verfahren ferner in Bezug auch auf die Schaffner'sche Zinkprobe, da der veränderliche Titer des Schwefelnatriums nach dem beschriebenen Verfahren sehr leicht auf Kupfer zu

stellen und auf Zink nur umzurechnen ist, so dass die unsichere Tupfprobe wenigstens bei der Titerstellung vollständig vermieden werden kann. Beim eigentlichen Titrieren auf Zink ist sie nicht zu entbehren, weil Zink, wie bereits erwähnt, nicht in die ätherische oder Chloroform-Lösung übertritt.

III. Arsen.

Die Bestimmung des Arsens beruht auf seiner Verflüchtigung als Chlorür und Austitrieren des Destillats mit Jodlösung. Die Destillation erfolgt mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul als Reduktionsmittel.

Das Verfahren gibt vorzügliche Resultate unter folgenden Bedingungen:

1. Die zu destillierenden Laugen müssen mindestens 50° Bé. zeigen. Bei einem geringeren spezifischen Gewicht verbleiben in den Destillationsrückständen bedeutende Mengen Arsen.
2. Schwächere Laugen (wie Betriebslaugen von zirka 18° Bé.) sind im Siedekölbchen einzudampfen, bis schwefelsaure Dämpfe entweichen.
3. Das spezifische Gewicht der Salzsäure betrage 1,19. Eine schwächere Säure hinterlässt ebenfalls arsenhaltige Rückstände.
4. Das vorgeschlagene Wasser ist auf etwa 60° C. zu erhitzen, da Anwendung kalten Wassers unfehlbar ein Zurücksteigen in den Destillierkolben zur Folge hat.
5. Das Erhitzen des Kolbens geschehe auf durchlochter Schale mit möglichst kräftiger Flamme bis zum heftigen Sieden, da ungenügende und zu langsame Wärmezufuhr gleichfalls Zurücksteigen veranlasst.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende:

20 *cc* Betriebslauge (mit zirka 100 *g* freier Säure und 1 *g* Arsen im Liter) werden in einem schief gestellten Kölbchen (Jenaer Geräteglas) von etwa 300 *cc* Inhalt auf dem Sandbade eingedampft, bis eben Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, und nach dem Abkühlen mit 20 *g* gröblich gestossenem Eisenvitriol beschickt. Die freie Säure des Eindampfrückstandes entzieht dem Vitriol einen Teil des Kristallwassers unter bedeutender Wärmeentwicklung. Erst nach völligem Erkalten führt man in das Kölbchen 70 *cc* rauchende Salzsäure über, schliesst mit einfach durchbohrtem Gummistopfen und verbindet das spitzwinklig gebogene

Glasrohr desselben durch Gummischlauch mit dem Glasrohr der Vorlage. Als solche dient ein weites Becherglas von etwa 1 *l* Inhalt, auf $^1/_3$ seiner Höhe mit warmem Wasser gefüllt. (Vergl. Fig. 3.) Bei schnellem Erwärmen des Siedekolbens bis zum heftigen Sieden geht das Arsen vollständig als Chlorür in die Vorlage über. Die Destillation ist nach etwa 20 Minuten beendet. Das Destillat wird zunächst mit zirka 100 *cc* einer konzentrierten Kalilauge (1 : 3) bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und bis

Fig. 3.

zur Zimmertemperatur abgekühlt. Diese Neutralisation der kondensierten Salzsäure mit Ätzkali ist deshalb erforderlich, weil ein direkter Zusatz von Natriumbikarbonat Verluste durch starkes Sprühen zur Folge haben würde. Nachdem der geringe Überschuss von Alkali mit wenigen Kubikzentimetern Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht bis zum schwachen Vorwalten abgestumpft ist, erfolgt der Zusatz von 50 *cc* einer kalt gesättigten Natriumbikarbonatlösung. Als Indikator bei diesen Neutralisationen dient Methylorange (nicht mehr als 10 Tropfen einer Lösung 1 : 10000; ein stärkerer Zusatz beeinträchtigt später die Empfindlichkeit der Jodamylumreaktion). Nach Zusatz von Stärkelösung geschieht die Titration mit $^1/_{100}$- oder $^2/_{100}$-normaler Jodlösung.

Auch das Feinkupfer kann nach der eben beschriebenen Destillationsmethode auf Arsen geprüft werden, wenn man vorher den grössten Teil des Kupfers abscheidet. Es handelt sich bei genügender Qualität des Elektrolytkupfers nur um äusserst geringe Spuren Arsen, die zunächst in irgend

einer Weise konzentriert werden müssen. Die vorherige Scheidung des Kupfers durch Elektrolyse ist bei den erforderlichen grossen Einwagen umständlich, führt auch leicht zu Verlusten, weil Arsen zum Teil als Arsenwasserstoff entweicht, zum Teil mit dem Kupfer ausfällt, wenn der Strom nicht rechtzeitig unterbrochen wird. Es ist bekannt, dass man aus einer schwach schwefelsauren Lösung das Arsen quantitativ mit dem Kupfer abscheiden kann.

Ich nehme deshalb von der Elektrolyse Abstand, fälle vielmehr das Arsen direkt als arsensaure Ammoniakmagnesia und bediene mich eines Ansammlungsmittels für diesen geringfügigen Niederschlag in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, die entsteht, wenn zu der ammoniakalischen Kupferlösung phosphorsaures Natron und Magnesiamixtur gegeben werden. Der reichliche Niederschlag des Magnesiumammoniumphosphats nimmt die entsprechende Arsenverbindung auf und kann mit dieser durch Filtration von der Kupferlösung getrennt werden. Nach dem Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure erfolgt die Destillation zur Isolierung des Arsens als Chlorür.

Ausführung:

30 *g* Kupfer werden mit 300 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht in einem grösseren Becherglase mit Ausguss gelöst. Nach längerem Erhitzen auf dem Sandbade, zum Vertreiben überschüssiger Säure — um später nicht zuviel Ammoniak bei der Neutralisation zu benötigen — wird die erkaltete Lösung mit destilliertem Wasser bis zu etwa 1 *l* verdünnt und mit Ammoniak im Überschuss versetzt. Hierauf fügt man 10 *cc* einer kalt gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron und 20 *cc* Magnesiamixtur hinzu [1]). Der entstandene Niederschlag wird nach 3—4-tägigem Stehen über schwedisches Papier filtriert und mit ammoniakalischem Wasser nur flüchtig ausgewaschen. Vollständiges Auswaschen ist unnötig — weil anhaftende Salze später nicht stören — und schädlich wegen der lösenden Wirkung des Waschwassers auf den Niederschlag. Dieser wird nunmehr teils von dem Filter, teils aus dem Glase heraus mit heisser Schwefelsäure in eine Schale gelöst, und die Lösung eingedampft, bis schwefelsaure Dämpfe entweichen. Nach der Überführung in ein Arsenkölbchen und nochmaligem Eindampfen erfolgt die Destillation unter Zusatz von Eisenvitriol in der oben beschriebenen Weise.

---

[1]) Selbstverständlich muss der Magnesiazusatz ausreichen, um sämtliche Phosphorsäure auszufällen.

Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung.

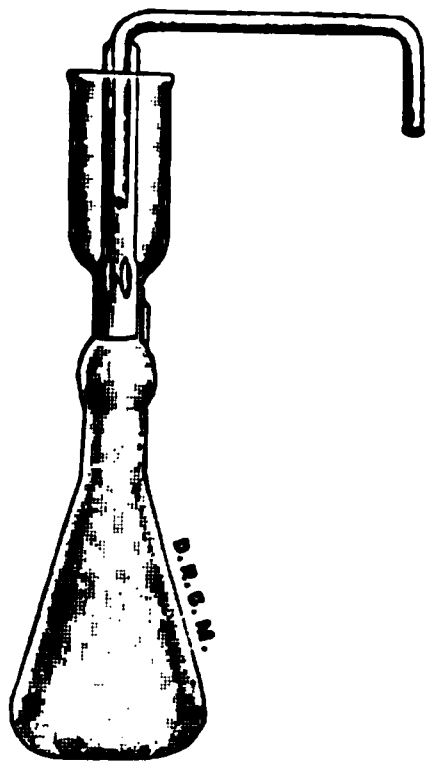
Von

A. Kleine.

1. Schwefelbestimmungsapparat.

Über die in meiner Veröffentlichung[1]) angekündigte Absicht, den daselbst abgebildeten Arsenapparat auch für Schwefelbestimmungen brauchbar zu machen, kann ich folgende Mitteilung bekannt geben.

Fig. 4.



Auf nebenstehender Figur 4 ist dieser einfache und dabei sicher wirkende Apparat dargestellt. In den Hals eines Lösungskolbens, welcher mit einem angeschmolzenen Scheidetrichter versehen ist, wird ein Hohlstopfen eingesetzt, der mit einem Rohr versehen ist, das bis über den Scheidetrichter hinausgeführt und dann in geeigneter Weise gebogen ist. Soll die Säure dem in den Kolben gebrachten, zu untersuchenden Material zugeführt werden, so wird diese zuerst, nachdem der Stopfen in den Kolbenhals eingesetzt ist, in den Trichter gebracht, welcher mit die Raummafse angebenden Marken versehen ist. bis zu denen die Füllung erfolgt. Hierauf wird der Stopfen ein wenig gedreht, so dass die im Kolbenhals angebrachte Rille mit der im Stopfen verbunden ist und die Säure langsam in den Kolben fliesst. Nach dem Einfliessen wird der Stopfen wieder zurück gedreht, und hierauf wird der Scheidetrichter mit kaltem Wasser gefüllt, wodurch nicht nur ein dichter Verschluss des Kolbens durch den Stopfen herbeigeführt, sondern auch gleichzeitig das Rohr gekühlt wird, durch das die sich entwickelnden Gase abziehen. Erfahrungsgemäfs genügt diese Kühlung vollständig, und ist ein Kühler mit fliessendem Wasser nicht allein teuer und umständlich, sondern auch überflüssig. An das Rohr ist ein Röhrchen angeschmolzen, an dem das sich verdichtende Wasser herunterfliesst. Soll das an dem Rohre angeschmolzene Röhrchen zum Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff dienen, so wird es zweckmäfsig nach unten und oben hin so verlängert, dass es einerseits ungefähr bis zum Boden des Kolbens reicht und dass es anderer-

---

[1]) Stahl u. Eisen 1906, No. 11, S. 664; Chemiker-Zeitung 1906, S. 585.

seits oben aus dem Rohr hervortritt, wo es zweckmäfsig seitwärts gebogen wird.

Der Apparat ist in vielen Laboratorien eingeführt und hat sich ausserordentlich bewährt. Derselbe kann auch zur Bestimmung des Arsens verwandt werden. Die Herstellungskosten, was ich nicht unerwähnt lassen möchte, sind nur halb so gross wie die des früheren Schwefelapparates.

2. Kohlenstoffbestimmungsapparat.

Da der Wirkungswert der Chromschwefelsäurelösung für mehrere Bestimmungen ausreicht, habe ich seit zirka 2 Jahren den in der Figur 5 wiedergegebenen Kohlenstoffkolben im Gebrauch, welcher sich sehr bewährt hat.

Fig. 5.

Der Kühler ist unten in einen Dorn ausgezogen, welcher so gebogen ist, dass sich derselbe an das Luftrohr anlehnt, infolge dessen fliesst das verdichtete Wasser an dem Luftrohr herunter. An dem Dorn ist ein Häkchen angeschmolzen, welches oben, in der Mitte, einen Nocken trägt. Nachdem die Chromschwefelsäurelösung 10 Minuten vorgekocht ist, wird das Eimerchen, mit der Substanz, in folgender Weise eingeführt; das Eimerchen ist mit zwei Platindrähten versehen, der längere wird mittels der am Ende befindlichen Öse über den Nocken geschoben, dann wird das Eimerchen an der Spitze des Häkchens aufgehängt und der Kühler eingesetzt. Nachdem kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet ist, und die Natronkalkröhren eingeschaltet sind, lässt man durch entsprechende Bewegungen und Neigen des Kolbens das Eimerchen von der Spitze des Häkchens gleiten. Das Eimerchen entleert sich hierbei und bleibt mit dem längeren Draht an dem Häkchen hängen, so dass es nach beendigtem Lösen der Probe aus dem Kolben entfernt, und die nächste Probe mit derselben Chromschwefelsäurelösung analysiert werden kann. Nach meinen Erfahrungen kann man die Lösung bei einer Einwage von 0,5 *g* sechsmal, bei einer Einwage von 3 *g*, je nach der Beschaffenheit der Späne, zwei- bis dreimal benutzen.

Auf besonderen Wunsch können die Kolben Rundkolben- oder Erlenmeyerform haben, am besten geeignet sind Rundkolben mit flachem Boden, und werden diese, wenn nichts anderes bemerkt wird, geliefert.

Die Apparate sind der Firma Ströhlein und Co. Düsseldorf gesetzlich geschützt und können von dieser unter »neues Modell« bezogen werden.

Soll der Schwefelbestimmungsapparat zum Durchleiten von Kohlensäure eingerichtet sein, so muss dieses ebenfalls bemerkt werden.

Zum Schluss kann ich es nicht unterlassen dem Herrn Chefchemiker Wolff, Dortmund, der mich bei der Konstruktion des Schwefelkolbens mit Rat unterstützte, an dieser Stelle herzlich zu danken.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die elektrolytische Fällung von Zink mit rotierenden Elektroden haben T. Slater Price und G. H. B. Judge[1]) zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht. Die quantitative Abscheidung des Zinks gelingt aus einer neutralen oder schwach schwefelsauren Lösung von Zinksulfat ohne weitere Zusätze. Um die Elektroden leicht waschen zu können, nimmt man die Elektrolyse in einem Hahntrichter vor. Die Anordnung der Apparatur ist aus Fig. 6 ersichtlich. Beim Elektrolysieren steigert man die Stromstärke nach und nach; man arbeitet zunächst mit 4 Volt und 0,25 Ampère und verstärkt dann von 5 zu 5 Minuten den Strom, so dass man schliesslich 20 Minuten bei 5 Volt und 2 Ampère elektrolysiert. Durch Kühlung des Elektrolysiergefässes mit fliessendem Wasser oder Eis wird die Temperatur immer unter 14° gehalten. (Das Kühlgefäss ist in der Zeichnung durch punktierte Linien angedeutet.) Die Gegenwart von 2 *g* Natriumsulfat und 1 *g* Natriumazetat übt einen günstigen

[1]) Chem. News **94**, 18.

Einfluss aus. Letzteres Salz allein oder in zu grosser Menge macht das Zink schwammig. Das Volumen der zu elektrolysierenden Lösung soll 50—60 *cc* betragen.

Fig. 6.

Fig. 7.

Eine grosse Anzahl von Beleganalysen spricht für die Brauchbarkeit der Methode.

Die von Kollock und Smith[1]) angegebene Methode der Elektrolyse mit rotierender Anode und Quecksilber-Kathode haben Price und Judge[2]) geprüft und gleichfalls als brauchbar erkannt. Sie schlagen jedoch vor, das Quecksilber und nachher das gebildete Amalgam nicht im Elektrolysiergefäss zur Wägung zu bringen sondern in einem gewogenen Tiegel. Ein Überschuss von Schwefelsäure schadet auch hier. Der Apparat ist in Figur 7 abgebildet.

Die rotierende Kathode hat ferner Charles P. Flora[3]) zur Bestimmung von Kadmium verwendet und ermittelt, welche Umstände eine möglichst vollständige Abscheidung des Metalls bedingen.

Eine einfache Form einer rotierenden Elektrode für Elektroanalysen beschreibt F. Mollwo Perkin[4]). Dieselbe hat gegenüber der von dem Verfasser früher[5]) beschriebenen Form, die auch von Price und Judge bei ihren Untersuchungen über die elektrolytische

---

[1]) The Journal of the American Chemical Society 27, 1255.

[2]) Chem. News 94, 19.

[3]) Am. J. Sci. 20, 268; durch The Journal of the American Chemical Society 28, Review 12, 11.

[4]) Chem. News 98, 283.

[5]) Elektrochemist 111, 26.

Abscheidung von Zink benutzt wurde, den Vorzug, dass sie leicht selbst angefertigt werden kann. Die Kathode, die aus einem Spiraldraht aus Platin, besser aus Platin-Iridium, besteht, wird in einen Metallknopf eingeklemmt, der an einer Achse mit Schnurlauf befestigt wird. Zur Anode benutzt man weite Spiralen, die an dem Elektrolysiergefäss anliegen. Sehr vorteilhaft erscheint die Benutzung eines zylindrischen Hahntrichters als Elektrolysiergefäss, den Price und Judge empfehlen.

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Draht zu verwenden, der mittels Sandgebläses mattiert ist.

Fig. 8.

Statt des teuren Platins lassen sich Drähte aus Nickel als Kathode für die Elektroanalyse von Kupfer, Zink, Nickel und Eisen benutzen. Die Form des Apparats zeigt Fig. 8. Der Verfasser macht schliesslich darauf aufmerksam, dass bei hohen Stromdichten das Platin in vielen Flüssigkeiten, zum Beispiel in Cyankaliumlösung, merkbar löslich ist.

Einen elektrischen Widerstandsofen zur Messung höherer Temperaturen mit dem optischen Pyrometer beschreibt Alexander Lampen[1]). Es sei hier auf die Originalabhandlung hingewiesen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts von Alkoholen und Phenolen gründet A. Gascard[2]) — in Abänderung bekannter Methoden — auf ihr Verhalten gegenüber dem Benzoësäureanhydrid.

Die mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid erhitzten Alkohole und Phenole gehen bei richtiger Einhaltung von Zeit und Temperatur in Benzoësäureester über. Für ein Molekül des entstandenen Esters wird ein Molekül Benzoësäure frei. Das Gemisch von Anhydrid, Ester und Säure gibt die letztere an wässerige Kalilauge ab, ohne dass der Ester und das Anhydrid irgend wesentlich angegriffen werden.

---

[1]) The Journal of the American Chemical Society **28**, 846.

[2]) Journ. Pharm. Chim. (6. Série) **24**, 97; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 293.

Zur Ausführung der Bestimmung wird nach Gascard eine bekannte Menge Alkohol oder getrocknetes Phenol mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid in einen langhalsigen Kolben eingeschmolzen. Dieser wird, mit einem Bleikranz beschwert, in ein Bad gebracht, das je nach der zu untersuchenden Substanz Wasser, Chlorkalziumlösung oder Öl enthält. Völlig in das Bad eingetaucht wird er mehrere Stunden erhitzt. In den nach dem Herausnehmen und Abtrocknen geöffneten Kolben gibt man 10—20 *cc* Äther und, nachdem dieser den Inhalt des Kolbens gelöst hat, 5 *cc* Wasser. Nach Zusatz von Phenolphtalein wird mit Normalkalilauge bis zur dauernden Rotfärbung titriert. Die Rechnung gestaltet sich sehr einfach. Ist p die Gewichtsmenge Alkohol oder Phenol, N die Anzahl Kubikzentimeter der Kalilauge und P das Molekulargewicht, so ist

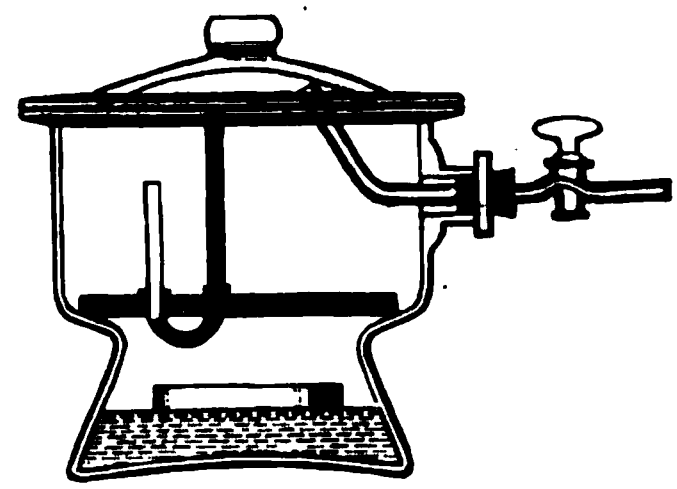
$$P = p \times \frac{1{,}000}{N}.$$

Da Veresterung und Titration in demselben Gefäss vorgenommen werden, ist die Methode schnell ausführbar.

Zur Erzielung hoher Vakua im Exsikkator haben Benedict und Manning[1]) die Äther-Schwefelsäuremethode angegeben; bei ihren Versuchen benutzten sie einen Hempel'schen Exsikkator.

Dieselbe Methode hat H. C. Gore[2]) beim Scheibler'schen Exsikkator zur Anwendung gebracht, den er als handlicher und brauchbarer sehr empfiehlt (Fig. 9).

Fig. 9.



In dem Exsikkator ist ein einfaches Manometer befestigt. Der Stopfen wird mit etwas Chloroform gereinigt und, ebenso wie der Glashahn, mit einer Vaselin - Bienenwachsmischung eingefettet, in der beim Schmelzen etwas Kautschuk gelöst worden ist. Das Gemisch ohne Kautschuk dient zum Einfetten des Deckels. Der Exsikkator wird mit 200 *cc* konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Auf der Schwefelsäure schwimmt eine Petrischale von 10 *cm* Durchmesser. In diese gibt man durch einen langhalsigen Trichter 20—25 *cc* Äther. Zwischen Exsikkator und Pumpe

[1]) American Chemical Journal **27**, 340; American Journ. Physiol. **13**, 309.
[2]) The Journal of the American Chemical Society **28**, 834.

werden zwei Flaschen eingeschaltet. Die eine ist leer und dient als Sicherheitsflasche, die andere enthält etwas Wasser und gestattet die Beobachtung des Luftaustritts.

Es wird evakuiert bis keine Luftblasen mehr entweichen, dann schliesst man den Hahn. Der Druck sinkt nun allmählich bis er ein Minimum von etwa 1 *mm* erreicht hat. Durch schwaches Hin- und Herbewegen des Exsikkators bringt man immer neue Schichten der Schwefelsäure mit den Ätherdämpfen in Berührung und beschleunigt so das Evakuieren.

Beim Trocknen wasserreicher Substanzen ist Vorsicht geboten, da durch Spritzen leicht Verluste herbeigeführt werden können.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Über Ammoniumtrijodat als Urtitersubstanz berichtet E. Riegler[1]). Nach Angabe des Verfassers kristallisiert der Körper leicht und lässt sich daher einfach in reinem Zustande darstellen, ferner sind seine Lösungen unbegrenzt haltbar. Aus diesen Gründen empfiehlt Riegler denselben als Titersubstanz in der Jodometrie und Alkalimetrie. Man stellt das Trijodat dar, indem man 100 *g* chemisch reine Jodsäure mit 200 *cc* Wasser zum Sieden erhitzt und die Lösung filtriert. Das heisse Filtrat wird mit konzentrierter Ammoniaklösung in einer Menge, welche 3 *g* Ammoniakgas entspricht, (oder mit dem entsprechenden Gewicht an Chlorammonium) versetzt und während 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich die Kristalle des Ammoniumtrijodats aus der Lösung abgeschieden haben.

Hinsichtlich der Anwendbarkeit des Salzes in der Jodometrie ist zu bemerken, dass nach der Gleichung:

$$NH_4 . H_2 (JO_3)_3 + 16\,HCl + 15\,KJ = 15\,KCl + NH_4Cl + 9\,H_2O + 9J_2$$

bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure 1 Molekül Ammoniumtrijodat aus Jodkalium 9 Moleküle Jod in Freiheit setzt. (30,25 *g* des Salzes entsprechen somit 126,85 *g* Jod.)

---

[1]) Verhandlungen des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Rom; Chemiker-Zeitung **30**, 433.

Die Wechselwirkung zwischen Ammoniumtrijodat und Natriumthiosulfat verläuft in folgender Weise:

$$3(NH_4 . H_2[JO_3]_3) + 6\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,NH_4JO_3 + 3\,H_2O,$$

bei welchem Vorgang die blaue Farbe des zugesetzten Stärkekleisters gegen Ende der Reaktion verschwindet.

Aus der Auffassung des Ammoniumtrijodats als zweibasische Säure folgt, dass $\frac{544{,}68}{2} = 272{,}34\,g$ Salz in $1\,l$ Wasser zu lösen sind, um eine Normallösung zu erhalten. Diese sowohl, wie auch eine $^1/_2$-Normallösung sind indessen wegen der begrenzten Löslichkeit des Körpers in Wasser schwer herzustellen, dagegen bietet die Bereitung von $^1/_5$-Normallösungen und solchen von noch geringerem Titer keine Schwierigkeiten. Der Titration des Ammoniumtrijodats mit Alkalien liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$NH_4 . H_2(JO_3)_3 + 2\,NaOH = NH_4JO_3 + 2\,NaJO_3 + 2\,H_2O.$$

Als Indikatoren werden vom Verfasser folgende vorgeschlagen: Luteol (0,20 *g* in 100 *cc* Alkohol); Kongorot (0,1 *g* in 90 *cc* Wasser und 10 *cc* Alkohol); Alizarinrot (0,1 *g* in 100 *cc* Wasser); Diazonitranilinguajakol (0,05 *g* in 100 *cc* Alkohol).

Es existiert noch ein zweiter (indirekter) Weg, um Alkalien mit Ammoniumtrijodat zu titrieren, nämlich mit Hilfe des Natriumthiosulfats. Man stellt zunächst den Wirkungswert zwischen Ammoniumtrijodat- und Thiosulfatlösung fest, versetzt das betreffende Alkali mit einem Überschuss der Ammoniumjodatlösung von bekanntem Titer und bestimmt den Überschuss mit der Thiosulfatlösung; diese wirkt nämlich nicht mehr auf die nach der oben aufgeführten Gleichung entstandenen Jodate ein. Aus der Differenz der bei den beiden Titrationen verbrauchten Thiosulfatmengen lässt sich der Gehalt an Alkali berechnen.

Der Verfasser gibt schiesslich noch ein gasvolumetrisches Verfahren an, mittels dessen man den Titer einer zum Beispiel $^1/_{10}$-normalen Ammoniumtrijodatlösung zu stellen, respektive diesen zu kontrollieren vermag.

Das Prinzip, auf welchem diese Methode beruht, besteht in der Oxydation des Hydrazinsulfats durch Ammoniumtrijodat, bei welcher Stickstoff frei wird:

$$2[NH_4 . H_2 . (JO_3)_3] + 9\,N_2H_4 . H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 8\,H_2SO_4 + 6\,HJ + 18\,H_2O + 9\,N_2.$$

Da also 1 Molekül Ammoniumtrijodat 9 Atome Stickstoff liefert, müssen 10 *cc* einer $^1/_{10}$-Normal-Ammoniumtrijodatlösung 63,5 *mg* Stickstoff ergeben. —

Einen Bürettenaufsatz zur Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen bringt die Firma Gustav Müller, Ilmenau i. Th.[1]), in den Handel. Der Zweck der Vorrichtung ist der Schutz der Maſsflüssigkeit vor der Aufnahme schädlicher Gase, also in erster Linie der Abschluss von Alkalilauge gegen Kohlensäure. In die obere, erweiterte Mündung einer Bürette ist mittels Schliffs ein Glaszylinder eingesetzt, dessen Wandung in ihrem oberen Teile mit 2—3 Löchern versehen ist, und in welchen bis zirka 1 *cm* unterhalb jener die Absorptionsflüssigkeit, hier Lauge, eingefüllt wird. Als Verschluss dieses Behälters dient ein kugelförmig gestalteter Trichter, der etwas festes Ätzkali enthält, und dessen Rohr — in eine mit Löchern versehene Erweiterung endigend — beinahe bis auf den Boden des Zylinders reicht. Um nun bei der ersten Auffüllung der Bürette mit Flüssigkeit (welche von unten erfolgt) die in ersterer vorhandene kohlensäurehaltige Luft zu entfernen, besitzt einerseits der eingeschliffene Teil des Zylinders eine Rille, während andererseits in die Wand der Bürette in entsprechender Höhe ein Loch gebohrt ist. Dreht man nun den Absorptionszylinder in eine solche Stellung, dass Loch und Rille mit einander kommunizieren, und lässt durch den am unteren Teil der Bürette angebrachten seitlichen Stutzen die betreffende Lösung aufsteigen, so entweicht die Luft durch das Loch in der Bürettenwandung in's Freie. — Durch Drehung des Absorptionszylinders nach der anderen Seite wird nun das Innere der Bürette gegen jede direkte Berührung mit der atmosphärischen Luft abgeschlossen, welche jetzt nur durch den Trichter, die Absorptionslösung und die Löcher der Zylinderwandung hindurch in die Bürette gelangen kann.

Alle folgenden Füllungen der letzteren geschehen bei unveränderter Stellung des Absorptionszylinders, indem die zurückgedrängte Luft die Absorptionsflüssigkeit aus dem Zylinder in den Kugeltrichter treibt.

Über Magnesiageräte bei hohen Temperaturen teilt E. Wedekind[2]) seine Erfahrungen mit. Gelegentlich gewisser Arbeiten des Verfassers erhielt dieser von der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin[3]) zu Versuchszwecken mehrere Gefässe, welche aus reiner,

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 459.
[2]) Chemiker-Zeitung **33**, 329.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **45**. 50.

amorpher Magnesia angefertigt waren und ein farbloses, dem unglasierten, gebrannten Porzellan ähnliches Aussehen besassen. — Zunächst wurde ein Tiegel der Temperatur des elektrischen Lichtbogenofens (2000 bis 3000° C.) ausgesetzt, bei welcher er im Ganzen und Grossen unverändert blieb; nur diejenigen Stellen des Tiegelrandes, welche den Kohlen-Elektroden direkt benachbart lagen, waren etwas eingeschmolzen und zeigten eine deutliche kristallinische Struktur. — Der Tiegelinhalt — sehr schwer schmelzbares Eisenborid — war vollständig geschmolzen. Es scheinen sich demnach die Magnesia-Geräte im elektrischen Ofen zu bewähren, sobald man die Vorsicht beobachtet, sie wegen ihres schlechten Wärmeleitungsvermögens nur allmählich und gleichmäfsig zu erhitzen und dem entsprechend abzukühlen. —

Ein aus Magnesia hergestelltes Rohr, welches eine Länge von 20 *cm*, einen Durchmesser von 3 *cm* und eine Wandstärke von 3 *mm* besass und an dem einen Ende zugeschmolzen war, zeigte beim Erhitzen in der Bunsen- und Gebläseflamme ein befriedigendes Verhalten. Dagegen brach es während der Behandlung in feuerflüssigem Thermit oberhalb der glühenden Masse ab und zerbarst später in seinem unteren Teile infolge des Druckes, welchen die erstarrende Schmelze ausübte. — Ein schmales Glührörchen, sowie ein kurzes Schiffchen wurden fernerhin im gewöhnlichen und Knallgasgebläse während 5—6 Minuten, und zwar unter Ausstrahlung eines blendenden Lichtes, geglüht; nach dem langsamen Abkühlen zeigte das mit Manganantimonid gefüllte Röhrchen eine sehr geringe Krümmung, aber andererseits eine grosse Anzahl Sprünge, während das Schiffchen, in welchem Eisenborid zu einer Kugel zusammengeschmolzen war, an seiner Oberfläche spröde und rauh wurde. —

Der Verfasser kommt zu der Überzeugung, dass die Herstellung von Magnesia-Geräten in der Königlichen Porzellanmanufaktur einen grossen Fortschritt darstellt, welcher indessen noch bedeutender würde, sobald die jetzt den Gefässen immerhin anhaftenden Mängel beseitigt werden könnten. Dagegen sei an die Einführung ersterer in die Laboratoriumspraxis nicht eher zu denken, als bis der Preis gesunken wäre, zumal bei gewissen Arbeiten ein namhafter Verbrauch an Material stattfinden würde.

Aus Magnesit angefertigte Tiegel befriedigten den Verfasser bei seinen Lichtbogenversuchen nicht, da sie sich spröde und brüchig zeigten, wohingegen sich aus ähnlichem Material hergestellte Licht-

bogenöfen gut bewährt haben. Es ist vorteilhaft, die zu diesen verwendeten (Magnesit-) Blöcke, welche von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt geliefert werden, mit starken eisernen Bändern zu umklammern.

Als Harnstoffbestimmungsapparat empfiehlt A. C. Christomanos[1]) seinen ursprünglich zur Kohlensäurebestimmung konstruierten Apparat[2]), indem er vorschlägt, den bei der Zersetzung nach Knop-Hüfner mit Natriumhypobromit entwickelten Stickstoff aus der Gewichtsdifferenz zu ermitteln. Riegler[1]) ist der Ansicht dass die Methode keinen Vorzug vor der ursprünglichen gasvolumetrischen Ausführungsform darstellt.

Baumé-Spindeln mit röhrenförmiger Milchglasskala fertigt Gustav Müller, Ilmenau i. Th.[3]) an, als Ersatz für die mit Papierskala versehenen Aräometer. Letztere zeigen grosse Nachteile, namentlich bei Verwendung sehr heisser Flüssigkeiten, welche das Papier bräunen und hierdurch das Ablesen der Zahlen erschweren. Ferner wird auch der Klebestoff angegriffen, so dass die Skala Verschiebungen erleidet und zu Täuschungen Veranlassung gibt. — Die aus Milchglas gefertigte Skala der vorliegenden Spindel besitzt die Form eines zylindrischen Rohres, welches konzentrisch in den Stengel des Aräometers eingefügt ist, so dass nur ein geringer Zwischenraum zwischen beiden verbleibt. An ihrem oberen Ende trägt die Skala eine teller- oder trichterförmige Erweiterung, welche mit dem Aräometer-Stengel verschmolzen ist, während ihr Fuss auf einer Einschnürung des ersteren ruht. Diese Art und Weise der Befestigung der Skala ist vorteilhafter und billiger als diejenige der gleichfalls aus Milchglas gefertigten Skalenstreifen, welche sich nur durch Einschmelzen eines Bechers anbringen lassen.

Eine Tropfvorrichtung für Flaschen, Pipetten, Tropfgläser und dergleichen, welche A. Koren[4]) angegeben hat, besitzt die Form einer gewöhnlichen Pipette, in deren Ausflussöffnung ein zugespitzter Stift steckt, welcher am Herausgleiten durch einen an seinem oberen Teile angebrachten Knopf verhindert wird. Die Grösse und damit die Anzahl der fallenden Tropfen einer Flüssigkeit ist von der Gestalt und

---

[1]) Verhandlungen des internationalen Kongresses in Rom; durch Chemiker-Zeitung **30**, 433.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 2768; vergl. auch diese Zeitschrift **42**, 611.

[3]) Chemiker-Zeitung **30**, 441.

[4]) Norw. P. 14889 vom 24. Mai 1905; durch Chemiker-Zeitung **30**, 224.

den Dimensionen der Spitze jenes Stiftes abhängig und kann beliebig durch diese beiden Faktoren reguliert werden. — So zum Beispiel ist es mit Hilfe dieser Vorrichtung gelungen, aus 1 *g* Chloroform 414 Tropfen zu bilden, während man mit einem der gebräuchlichen Tropfenzähler nur 55 Tropfen aus 1 *g* Chloroform erzielte.

Ein Extraktionsapparat ist von A. Rogers[1]) für Substanzen, welche mit Wasser ausgezogen werden sollen, konstruiert worden.

Durch den Stopfen eines Kolbens b, Figur 10, geht bis auf den Boden eine längere Glasröhre, welche — oben zweimal im rechten Winkel gebogen — durch den Stopfen eines zweiten Kolbens c geht, um kurz unter ersterem zu endigen. Vom Boden des letzteren Gefässes führt ein zunächst rechtwinklig aufwärts, dann im Bogen abwärts gebogenes Glasrohr durch den Stopfen eines dritten Kolbens a und endigt nach Einschaltung eines Bunsenschen Ventils dicht unter ersterem, welcher noch drei Durchbohrungen enthält. Die eine nimmt ein bis auf den Boden des Gefässes reichendes Rohr auf, welches ausserhalb des Kolbens schräg abwärts gebogen und durch eine Klemmschraube g verschlossen ist. Durch die zweite Durchbohrung geht ein kurzes Rohr f nur wenig in das Gefäss hinein, während ein drittes Rohr durch die letzte Bohrung bis auf den Boden des Kolbens reicht, sodann nach dem Behälter b führt und nur eben unterhalb des Stopfens desselben reicht. An einer Stelle ist diese Verbindung zwischen den Kolben a und b unterbrochen und ein kleiner, mit einem Quetschhahn d verschliessbarer Gummischlauch eingeschaltet. Man füllt nun in das Gefäss c die zu extrahierende Substanz, öffnet den Quetschhahn d und giesst durch den Trichter e Wasser in den Kolben b. Sodann schliesst man d und saugt an dem Rohr f, wodurch das Wasser aus b durch den Kolben c, in welchem die Extraktion stattfindet, nach a läuft.

Fig. 10.

[1]) Journ. Amer. Chem. soc. 1906, 194; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 147.

Will man die Lösung nochmals mit der betreffenden Substanz in Berührung bringen, so öffnet man den Hahn d und drückt die Flüssigkeit durch Hineinblasen in f nach dem Gefäss b hinüber, von welchem aus sich dann der bereits geschilderte Vorgang wiederholt. Ist die im Kolben a befindliche Lösung genügend konzentriert, so wird sie bei geschlossenem Hahn d und geöffnetem Hahn g aus dem zugehörigen Rohr hinausgeblasen. Wenn es notwendig ist, kann die Extraktion mit frischem Wasser wiederholt werden.

Führt man eine solche, bei welcher natürlich die einzelnen Apparate nach Belieben erwärmt werden können, mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch gleichmäfsiges, tropfenweises Überleiten des Wassers über die Substanz aus, so geht das Ausziehen immerhin noch schneller vor sich, als im Soxhletapparat.

Ein Schüttelgefäss mit Innenkühlung und Gasableitung hat R. Kempf[1]) konstruiert. Der Apparat soll dazu dienen, ein beliebiges Reaktionsgemisch andauernd und kräftig zu schütteln und dabei die Temperatur desselben in gewissen Grenzen, mindestens zwischen 0 und 100° zu erhalten. Für den Fall, dass sich bei der Reaktion ein Gas entwickelt, soll der Apparat die Möglichkeit bieten, dasselbe entweichen zu lassen, respektive es aufzufangen und zu messen. Die Vorrichtung ist ein horizontaler Glaszylinder von zirka $^1/_2$ *l* Inhalt, der in der Mitte seiner Mantelfläche einen Stutzen trägt. Dieser dient zum Einfüllen der betreffenden Substanzen. Er kann erforderlichen Falls mit passenden Messapparaten für entweichendes Gas verbunden werden und ist mit einer kugelförmigen Erweiterung versehen, welche das Herausspritzen von Flüssigkeit auch bei sehr heftiger Bewegung verhindert. Den Innenraum des Zylinders durchzieht eine Glasschlange, durch welche kaltes oder warmes Wasser oder Wasserdampf oder unter 0° C. abgekühlte Salzlösungen geleitet werden können. Sie dient einerseits zur Einstellung der Temperatur und bewirkt weiter infolge des Anpralls der Substanzteilchen an ihre Wandung eine äusserst feine Verteilung derselben. So wird zum Beispiel ein Gemisch von Benzol und Wasser augenblicklich zu einer feinen und homogenen Emulsion zerschlagen. — Der in einem mit Filz ausgeschlagenen Kasten ruhende Apparat wird zum Gebrauch auf eine Schüttelmaschine[2]) gesetzt und ist von Gebr. Muencke, Berlin, zu beziehen.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 30, 475.

[2]) Vergl. z. B. Sauer, Über ein neues Schüttel- und Rührwerk; Ber. d. deutsch. chem. Gesellch. zu Berlin 1895, 559.

Ein Intensiv-Doppelkühler mit geteilter Zuführung des Kühlwassers, dessen Herstellung die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, übernommen hat, wird von C. Glatzel[1]) in folgender Weise beschrieben. Das Rohr, welches das Wasser — wie üblich — dem unteren Teile des Kühlers zuführt, teilt sich in zwei Arme, von denen der eine durch den Kühlmantel in den Kühlraum mündet. Der andere Zweig geht durch die Wandung des Kühlmantels, den Kühlraum und die Wandung des Kühlrohrs in sein Inneres, durchzieht dieses der ganzen Länge nach und tritt am anderen Ende des Kühlers wieder in den äusseren Kühlraum ein. Hier also vereinigt sich das Wasser aus beiden Zweigleitungen und wird in gewohnter Weise durch einen am Kühlmantel seitlich angebrachten Stutzen abgeleitet. Auf diese Weise findet tatsächlich eine Doppelkühlung statt, indem sowohl das im Kühlmantel als auch das im Kühlrohr befindliche Wasser auf die zu kondensierenden Dämpfe seine Wirksamkeit ausübt. In allen Fällen kann natürlich der vorliegende Kühler die Stelle der sonst gebräuchlichen vertreten, vornehmlich ist er aber bei der Destillation niedrig siedender Flüssigkeiten zu verwerten.

Ein neuer Gasentwicklungsapparat, welcher von der Thüringer Glas-Instrumentenfabrik W. Schmidt & Cie., Luisenthal i. Th.[2]), hergestellt wird, besteht aus drei Teilen: dem Einsatzgefäss, dem wichtigsten der ganzen Vorrichtung, dem Entwicklungs- und dem Säureüberschussgefäss. Ersteres besitzt in der Mitte eine Einschnürung, welche mit einer aus Hartgummi bestehenden Siebplatte bedeckt ist und den Behälter in zwei kleinere teilt. In den oberen, dessen Wandung zahlreiche Löcher besitzt, wird der feste Anteil der Reagenzien (Schwefeleisen, Marmor etc.), eingefüllt. Das Entwicklungsgefäss stellt einen Glaszylinder dar, dessen obere Fläche mit zwei kleineren, an der seitlichen Wand sitzenden Stutzen und einem grösseren, in der Mitte befindlichen Tubus versehen ist. Durch diesen wird das Einsatzgefäss eingeführt und auf den Boden, dicht an die Wandung gelehnt, gestellt. In den Tubus selbst passt mittels Gummidichtung das Säureüberschussgefäss, ein Glaszylinder, welcher mit seinem trichterförmigen Ansatzrohr bis auf den Boden des Entwicklungsgefässes reicht; weiterhin trägt der eine der beiden erwähnten kleineren Stutzen mittels durchbohrten Gummistopfens

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 330.
[2]) Chemiker-Zeitung **30**, 474.

das mit einem Hahn versehene Gasableitungsrohr, der andere in gleicher Weise ein Sicherheitsrohr, dessen untere Mündung etwas tiefer als die Einschnürung des Einsatzgefässes steht. Die Füllung des Apparates mit Säure geschieht bei geschlossenem Hahn des Gasableitungsrohres durch das Säureüberschussgefäss. Reicht nun die Flüssigkeit bis zur Höhe der Ausflussöffnung des Sicherheitsrohres, so wird der Hahn geöffnet, so dass die Säure durch die unteren Löcher in das Einsatzgefäss dringt und die Gasentwicklung beginnt. Die verbrauchte Säure sinkt nun nicht, wie zu vermuten wäre, vermöge ihres höheren spezifischen Gewichtes sofort auf den Boden des Gefässes. Sie wird vielmehr durch die aufsteigenden Gasblasen in die Höhe gehoben und entweicht durch die oberen Löcher des Einsatzgefässes, um nach und nach im Entwicklungsgefäss zu Boden zu fallen, während in demselben Mafse frische Säure durch die unteren Löcher des Einsatzgefässes zur Substanz strömt. Es findet also eine lebhafte Zirkulation der Säure statt, welche eine energische Gasentwicklung hervorruft. Wird der Hahn des Ableitungsrohrs geschlossen, so steigt die Säure in das Vorratsgefäss zurück, und es hört die Gasentwicklung auf, sobald erstere den alten Stand erreicht hat. Da die Nachentwicklung schwach verläuft, so tritt nur in Ausnahmefällen bei Anwendung starker Säure und kleinkörniger Substanz die Sicherheitsröhre in Tätigkeit.

Die verbrauchte Säure kann mittels eines Hebers, der durch das Säureüberschussgefäss eingeführt wird, abgezogen werden.

Der Apparat fasst in normaler Grösse 10 *l* Säure (3 Vol. rohe Säure und 1 Vol. Wasser), während das Einsatzgefäss, von welchem bis 5 in das Entwicklungsgefäss eingesetzt werden können, zum Beispiel 600 *g* Schwefeleisen aufzunehmen vermag. In dieser Gestalt entwickelt der Apparat, welcher auch in doppelter Grösse ausgeführt wird, pro Minute zirka 10 *l* Schwefelwasserstoff.

Eine Stopfenpipette wird von H. Rebenstorff[1]) empfohlen. Sie ist wie eine gewöhnliche ungeeichte Pipette gestaltet und besitzt im oberen Teile des Bauches ein Loch, in welches die zu entnehmende Flüssigkeit nach dem Einsenken der Pipette hineinfliesst. Durch die obere Öffnung derselben ist als Stiel ein Glasstab eingeführt, welcher sich unten zu einem Stopfen verdickt und mit diesem den Verschluss für die etwas verbreiterte Ausflussöffnung der Pipette bildet. Durch

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 516.

Lüften dieses Stopfens wird sie entleert. Die Pipette findet vorteilhafte Anwendung bei der Entnahme von Proben aus Standflaschen, vornehmlich jedoch bei solcher aus siedenden oder anderen Flüssigkeiten, bei denen ein hoher Dampfdruck oder das Auftreten schädlicher Dämpfe das Arbeiten mit einer gewöhnlichen, anzusaugenden Pipette erschweren. Schliesslich kann man auch mit Hilfe des vorliegenden Apparates die obere von zwei Lösungen, welche vermöge der Differenz in den spezifischen Gewichten zwei gesonderte Schichten bilden, abpipettieren. Sollte hierbei von der unteren eine geringe Menge mit in die Pipette hineingelangen, so ist sie durch eine kurze Drehung des Stopfens unter gleichzeitiger, vorsichtiger Lüftung desselben wieder zu entfernen.

Die Pipette wird in drei Grössen zu 40, 25 und 5 *cc* Inhalt von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, geliefert.

Einen automatischen Sicherheitsheber, welcher von der Firma Fr. Hugershoff, Leipzig, zu beziehen ist, beschreibt Rud. L. Steinlen[1]). — An die Ausflussöffnung des längeren Schenkels eines gewöhnlichen, aus Glas angefertigten Hebers ist in vertikaler Richtung der untere Teil einer engeren Glasröhre, des Saugrohrs, angeschmolzen. Unterhalb dieser Ansatzstelle ist der längere Schenkel kolbenförmig erweitert und in diesem Raume eine als Ventil dienende massiv gläserne Kugel eingeschmolzen. Sie findet ihren Stützpunkt auf drei Vorsprüngen der Wandung und ist bestimmt, beim Ansaugen die untere Öffnung des langen Schenkel abzuschliessen. Zu diesem Zweck ist die innere Wandung des Ventilraumes an der Übergangsstelle in das Rohr mit einem Schliff versehen, in welchen sich die Kugel, sobald sie etwas gehoben wird, luftdicht schliessend einfügt. Das Saugrohr enthält ebenfalls in seinem oberen Stück behufs Aufnahme eines Schwimmerventils eine kuglige Erweiterung. Dieses, welches auf drei in die Wand eingedrückten Vorsprüngen ruht, verhindert das Vordringen der Flüssigkeit über eine gewisse Grenze hinaus und enthält eine Quecksilberfüllung. Hierdurch wird es so schwer, dass es nur von einer aufsteigenden Flüssigkeitssäule, nicht aber durch den Luftdruck gehoben werden kann. Taucht man den kurzen Schenkel des Hebers in die betreffende Flüssigkeit und saugt kräftig am Saugrohr, so hebt sich das untere Ventil, drückt sich in den Schliff und schliesst somit die Ausflussöffnung des langen Schenkels ab. Die angesaugte, durch den Heber strömende Flüssigkeit ist also gezwungen, in dem Saugrohr

[1]) Chemiker-Zeitung 30, 459.

aufzusteigen, in welchem sie, sobald sie das Schwimmerventil erreicht hat, dieses mit sich reisst. In diesem Augenblick wird nun einerseits der obere Ventilraum nach oben hin abgeschlossen — es kann also keine Flüssigkeit in den Mund des Arbeitenden dringen —, während andererseits zugleich das Vakuum aus dem Saugrohr verschwindet. Infolgedessen fällt das untere Ventil vermöge seiner eigenen Schwere auf seine Unterlage herunter, und die Flüssigkeit fliesst zwischen Kugel und Rohrwandung hindurch aus dem Saugrohr hinaus.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Analyse von Molybdänglanz benutzt A. Gilbert[1]) das folgende Verfahren. 1 *g* der möglichst fein gepulverten Substanz wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in die Mitte eines etwa 60—70 *cm* langen Verbrennungsrohrs eingeschoben. Das leicht geneigte Rohr ist in der Mitte von Kacheln umgeben und wird von zwei kräftigen Bunsenflammen erwärmt. Nach drei bis vier Stunden ist das Erz völlig abgeröstet. Sobald das Rohr erkaltet ist, nimmt man das Schiffchen heraus und übergiesst es in einem geräumigen Becherglase mit nicht zu schwachem Ammoniak, worin sich die Molybdänsäure nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen völlig löst. Die äusserst geringen Mengen Molybdänsäure, welche an die Innenwand der Röhre sublimiert sind, werden durch einen Wischer gelockert und durch Ausspülen des Rohrs mit Ammoniak der Hauptmenge hinzugegeben. Nachdem alle Molybdänsäure gelöst ist, wird filtriert, das Filtrat in einer geräumigen Platinschale eingedampft und der Trockenrückstand bei aufgelegtem Deckel über einem Rundbrenner bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Hierbei ist zu beachten, dass der Boden der Platinschale höchstens schwach dunkelrotglühend wird, damit keine Verflüchtigung der Molybdänsäure stattfindet. Der Schaleninhalt wird sodann mit Ammoniak aufgenommen und der ungelöst bleibende Rückstand, der nur wenige Milligramme beträgt, gewogen und in Abzug gebracht.

Der beim Abrösten und Ausziehen mit Ammoniak verbleibende Rückstand enthält meist noch sehr geringe Mengen Molybdän, die wahrscheinlich als Molybdat in den Erzen vorhanden sind. Man schliesst

[1]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **12**. 263.

daher den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali auf, nimmt die Schmelze mit heissem Wasser und bei Anwesenheit von Mangan mit etwas Alkohol auf und filtriert. Zum qualitativen Nachweis des Molybdäns versetzt man die schwach angesäuerte Lösung mit Ferrocyankaliumlösung. Die quantitative Bestimmung bewirkte Gilbert nach der Methode von der Pfordtens[1]), indem er die Molybdänsäure in salzsaurer Lösung mit Zink reduzierte und mit Permanganatlösung titrierte. Dieses Verfahren versagt zwar nach den Versuchen Gilbert's bei grösseren Mengen von Molybdänsäure, es lässt sich dagegen mit gutem Erfolge bei kleineren Mengen anwenden. Man muss nur in stark salzsaurer Lösung — bei weniger als 50 *cc* Molybdänlösung etwa 75 *cc* Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht — mit nicht zu wenig Zink (10—15 *g*) reduzieren. Die Reduktion geht äusserst schnell von statten. Dann lässt man schnell erkalten, verdünnt stark und titriert. Die Ausführung eines blinden Versuchs darf nicht unterlassen werden.

P. Jannasch und V. Wasowicz[2]) haben bereits früher ein ähnliches Verfahren vorgeschlagen. Nach diesem Verfahren wird der fein gepulverte Molybdänglanz durch Glühen im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom oxydiert, der im Schiffchen verbleibende Rückstand mit Ammoniak ausgezogen, das Molybdän durch Fällung mit Quecksilberoxydulnitrat abgeschieden und nach von der Pfordten durch Glühen im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom bestimmt.

Bei der Bestimmung des Wolframs in Erzen bewährt sich nach Loys Desvergnes[3]) am besten das Aufschliessungsverfahren von Jean, die Schmelze mit Kalziumkarbonat und Chlornatrium. Man erhitzt das innige Gemisch von 5 *g* Erz, 5 *g* Kalziumkarbonat und 2,5 *g* Chlornatrium, kocht die Schmelze etwa eine Stunde mit Wasser aus und verdampft mit Salzsäure zur Trockne, zuletzt unter Zufügen von Salpetersäure. Hierauf nimmt man mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser auf, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure und Ammonnitrat aus, bis das Eisen völlig entfernt ist. Den Rückstand behandelt man mit 20 *cc* siedendem Wasser und 10 *cc* Ammoniak, giesst die Lösung durch das zuvor benutzte Filter, wäscht vollständig aus und bringt das Filtrat auf 100 *cc*. 25 *cc* des Filtrats

---

[1]) Diese Zeitschrift **23**, 418 (1884).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 94.
[3]) Ann. de Chim. anal. appl. **9**, 321.

werden alsdann nach Zusatz von etwas Lackmustinktur mit Salpetersäure neutralisiert, aufgekocht und mit Quecksilberoxydulnitratlösung gefällt, die aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd enthält. Man erhält einige Zeit im Sieden, lässt absitzen, filtriert das Quecksilberwolframat ab und erhält nach dem Glühen reine Wolframsäure.

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleis gründet L. Moser[1]) auf die Unlöslichkeit des Bleijodats. Die Anwendbarkeit der Methode ist allerdings nur auf bestimmte Fälle beschränkt, da die Jodate der meisten Schwermetalle und auch das Baryumjodat schwer löslich sind. Das Verfahren wird sich namentlich dann empfehlen, wenn Blei in Form eines löslichen Salzes, als Azetat oder Nitrat vorliegt, und vielleicht wird es auch für die Analyse des technischen Bleizuckers einige Bedeutung besitzen.

Bei Anwendung der Methode versetzt man die Lösung des Bleisalzes, die essigsauer oder schwach salpetersauer sein kann, mit einer gemessenen Kaliumjodatlösung von bekanntem Gehalt, füllt auf ein gegebenes Volumen auf, schüttelt durch und lässt das gebildete Jodat sich absetzen. In einem aliquoten Teil der überstehenden, klaren Flüssigkeit titriert man den Kaliumjodatüberschuss unter Zusatz von Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure mit Thiosulfat zurück. Die erhaltene Zahl, umgerechnet auf Jodat, aufs Gesamtvolumen bezogen und von der ursprünglich zugesetzten Kaliumjodatmenge subtrahiert, ergibt die für das Blei verbrauchten Jodationen und somit die Menge des vorhandenen Bleis, wobei man für 2 Moleküle Kaliumjodat 1 Atom Blei in Rechnung bringt.

Der Verfasser arbeitete mit $^1/_{10}$-Normallösungen und erhielt bei Versuchen mit reinem Bleiazetat gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse. Die Methode bewährte sich auch bei der Analyse des technischen Bleizuckers.

Zur Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl eignet sich nach L. Fricke[2]) das von F. Hundeshagen[3]) für die Bestimmung des Ammoniumphosphormolybdats angegebene Verfahren, nach welchem der ausgewaschene Niederschlag in Natronlauge gelöst und die überschüssige Lauge zurücktitriert wird. Hundeshagen hatte festgestellt, dass beim Auswaschen des aus salpetersaurer Lösung gefällten Ammonium-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 9.
[2]) Stahl und Eisen **26**, 279.
[3]) Diese Zeitschrift **28**, 141 (1889).

phosphormolybdats mit Ammoniumnitratlösung die 2 Moleküle Salpetersäure des Niederschlags eliminiert und durch neutrales Salz ersetzt werden; man gebraucht daher bei der Titration 2 Moleküle weniger Alkali, als bei dem mit salpetersaurer Lösung ausgewaschenen Niederschlag. Nach Fricke werden die beiden Säuremoleküle auch durch Auswaschen mit Wasser verdrängt, ohne dass, wie Hundeshagen behauptet, eine sonstige Veränderung des Salzes eintritt; das exsikkatortrockne Salz entspricht der Formel $(NH_4)_3\,PO_4\,.\,12\,MO_3$.

Die Ausführung der Phosphorbestimmung gestaltet sich folgendermafsen: Man löst 1 *g* Stahl, beziehungsweise 0,1 *g* Roheisen (entsprechend 0,001 bis 0,003 *g* Phosphor) in Salpetersäure von 1,20 spezifischen Gewicht, erhitzt zum Sieden, fügt 15 *cc* Kaliumpermanganatlösung (20 *g* auf 1 *l*) hinzu, kocht 10 Minuten, löst die ausgeschiedenen Manganverbindungen in 20 *cc* Ammoniumchloridlösung (200 *g* auf 1 *l*) und dampft bis auf 30 bis 40 *cc* ein. Hierauf neutralisiert man mit Ammoniak und fällt die schwach saure Lösung in der Wärme mit 50 *cc* Molybdänlösung [1]). Nach dem Absitzen des Niederschlags filtriert man ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Da das Phosphormolybdat bei längerem Behandeln mit kaltem Wasser etwas löslich ist, nimmt man ein schnell laufendes Filter, damit der Niederschlag möglichst kurze Zeit mit dem Wasser in Berührung ist. In diesem Falle sind etwaige Verluste äusserst gering. Man wäscht aus, bis im Filtrat mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr zu bemerken ist. Der Niederschlag wird samt dem Filter in einem Erlenmeyer'schen Kolben durch Umschwenken in kaltem Wasser möglichst gleichmäfsig verteilt und in einer titrierten Natronlauge gelöst, von der 1 *cc* etwa 0,00025 *g* Phosphor entspricht. Man setzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titriert mit einer Schwefelsäure von gleichem Gehalt zurück.

Nach der Umsetzungsformel entsprechen 46 Moleküle NaOH, beziehungsweise 23 Moleküle H_2SO_4 2 Atomen Phosphor. Um nun eine Schwefelsäure zu erhalten, von der 1 *cc* ungefähr 0,00025 *g* Phosphor entspricht, löst man 10 *g* konzentrierte Schwefelsäure von 1,84 spezifischem Gewicht in 1 *l* Wasser. Ist die in 10 *cc* dieser Schwefelsäure sich ergebende Menge Baryumsulfat m *g* und x die Menge Phosphor, die einem Kubikzentimeter dieser Schwefelsäure entspricht, dann ist $x = 0{,}0011547\,.\,m$. Die Natronlauge wird auf diese Schwefelsäure eingestellt.

---

[1]) 1360 *cc* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht, 120 *g* molybdänsaures Ammon und 420 *cc* Ammoniak von 0,96 spezifischem Gewicht.

Zur titrimetrischen Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Eisensalzen bedient sich C. Ch. Ahlum[1]) eines Verfahrens, nach welchem das Eisen aus der Lösung entfernt und die Titration dann in der eisenfreien Lösung vorgenommen wird. Das Eisen wird mittels Dihydronatriumphosphats gefällt, das Eisenphosphat abfiltriert und das Filtrat mit Normallauge titriert. Bei der Fällung der Ferrisalze durch Dihydronatriumphosphat wird nach den folgenden Gleichungen eine gewisse Menge Säure frei, die eine Korrektion nötig macht.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NaH_2PO_4 = 2\,FePO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

$$Fe_2Cl_6 + 2\,NaH_2PO_4 = 2\,FePO_4 + 2\,NaCl + 4\,HCl.$$

Wird daher die Menge des vorhandenen Eisenoxyds bestimmt, so ergibt die Differenz zwischen dem durch Titration ermittelten Säuregehalt und der dem Eisenoxyd nach vorstehender Formel äquivalenten Säuremenge den wahren Gehalt an freier Säure.

Kalzium-, Magnesium- und Ferrosalze beeinflussen die Bestimmung nicht, und die Methode kann bei der Analyse natürlicher Wasser, die Eisensalze und freie Säure enthalten, in Anwendung kommen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Für die quantitative Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen bedienen sich Vaubel und Scheuer[2]) der Kjeldahlschen Methode zur Zerstörung der organischen Substanzen mittels konzentrierter Schwefelsäure. Die Methode gab bei einer ganzen Reihe von Substanzen gute Resultate und erwies sich unter Beobachtung der mitgeteilten Bedingungen zu ausgedehnter Anwendung brauchbar. Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte in einem Fraktionskolben von zirka 150—200 *cc* Inhalt, dessen seitliches Ansatzrohr schräg nach oben gerichtet und eventuell mit einer Kugel versehen ist, so dass es als Rückflusskühler dienen kann. Ausserdem ist das Ansatzrohr möglichst tief an den Kolbenhals angesetzt, um den Übergang der Halogene zu erleichtern; kurz vor dem Ende ist das Ansatzrohr rechtwinklig um-

---

[1]) Proceedings of the Chem. Society **22**, 63.

[2]) Chemiker-Zeitung **30**, 167.

gebogen und durch eine Schliffstelle mit einer Volhard'schen Vorlage verbunden. Die Schwefelsäure wird durch einen bis auf den Boden des Kolbens reichenden Scheidetrichter eingeführt; die Verbindung zwischen Kolben und Trichter geschieht am besten durch einen Glasstopfen. Die Volhard'sche Vorlage ist mit Silbernitratlösung beschickt.

0,2—0,5 *g* Substanz werden in den sorgfältig getrockneten Kolben eingewogen, wobei das Verstäuben der Substanz in dem Halse des Fraktionskolbens möglichst vermieden werden muss; dann wird der Apparat zusammengesetzt. Durch den Scheidetrichter lässt man 30—50 *cc* konzentrierte Schwefelsäure einfliessen, schliesst den Hahn und erwärmt ganz allmählich. Je nach Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der Substanz wird gleichzeitig oder erst gegen Schluss der Reaktion ein schwacher Luftstrom, durch den Scheidetrichter eintretend, durchgesogen. Um nun Jod oder auch Brom oder Chlor, falls sie als freies Element überdestillieren, nur als Halogensilberverbindung zu erhalten, vermehrt man die Menge der entstehenden schwefligen Säure durch Zusatz von halogenfreiem Filtrierpapier, welches man nach der Substanz in den Zersetzungskolben einbringt.

In der Vorlage scheidet sich neben dem Halogensilber auch eine grössere Menge schwefligsaures Silber ab, welches man nach Beendigung des Versuches durch Kochen mit 50 *cc* konzentrierter Salpetersäure in Lösung bringt; dann wird entsprechend verdünnt und schliesslich das Halogensilber abfiltriert.

Diese Methode ist nicht anwendbar bei leicht flüchtigen und dabei wenig angreifbaren Körpern wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloral, Mono- und Trichloressigsäure und Tetrachlorphtalsäure.

Der oben beschriebene Apparat ist von Ehrhardt und Metzger Nachfolger in Darmstadt zu beziehen.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Für die Bestimmung der Karbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen hat W. Smith jun.[1]) die ursprünglich von H. Strache[2]) angegebene Methode in einigen Punkten abgeändert. Statt eines Dampfstromes dient ein Kohlensäurestrom zum Übertreiben des Stickstoffs in die Messröhre; um dabei eine Einwirkung der Kohlensäure auf die in dem Zersetzungskolben befindliche Fehling'sche Lösung zu verhindern,

---

[1]) Chem. News **93**, 83.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 573 u. 723.

ist letztere mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt. Die Benzoldämpfe werden in einer mit Nitriersäure beschickten 10-Kugelröhre absorbiert; der Stickstoff wird in einer Schiff'schen Bürette[1]) aufgefangen. Die Bestimmung des nach der Kondensation überschüssig vorhandenen Phenylhydrazins geschieht dann in folgender Weise: In einem mit Gaszu- und -ableitungsröhren und Tropftrichter versehenen Kolben von zirka $^3/_4$ Liter Inhalt befinden sich 200 *cc* Fehling'sche Lösung unter einer Schicht Paraffinöl. Die Luft wird durch einen Kohlensäurestrom, der nur auf die Oberfläche der Paraffinschicht geleitet wird, verdrängt. Die austretenden Gase passieren zunächst einen Rückflusskühler, dann die mit Nitriersäure gefüllte 10-Kugelröhre und gelangen hierauf in die mit Kalilauge (1:1) gefüllte Bürette. Nachdem alle Luft ausgetrieben ist, lässt man aus dem Tropftrichter die Phenylhydrazinlösung einfliessen, spült mit Wasser nach, schliesst den Hahn des Trichters und erhitzt den Zersetzungskolben in einem Wasserbade. Nachdem die Reaktion beendet ist, treibt man die letzten Reste Stickstoff noch im Kohlensäurestrom in die Bürette über.

Die Titerstellung der Phenylhydrazinlösung geschieht in gleicher Weise.

Über die Bestimmung von Pyridin berichtet A. Labat[2]). Da die Titration des Pyridins mit Säuren mangels eines geeigneten Indikators nicht scharfe Resultate gibt und die Oxydation des Pyridins mit Permanganat für titrimetrische Zwecke zu langsam verläuft, benutzte der Verfasser die Bromaufnahmefähigkeit des Pyridins als Grundlage für seine Methode. Die Bromaufnahme ist aber abhängig von dem angewandten Flüssigkeitsvolumen, so dass man die angegebenen Bedingungen genau einhalten muss. Den Endpunkt der Titration erkennt man an dem Eintreten einer Opaleszenz der Lösung, während anfangs das Bromierungsprodukt sofort flockig zu Boden fällt.

10 *cc* einer 0,1 bis 5 *g* Pyridin in 100 *cc* enthaltenden Lösung versetzt man aus einer Bürette mit einem genau titrierten $^1/_{20}$-Normal-Bromwasser, bis eine 10 Sekunden bleibende Opaleszenz der Flüssigkeit eintritt. Es seien n *cc* Bromwasser verbraucht, dann enthalten die 100 *cc* Lösung $\frac{10\,n}{36} - 0{,}50$ *g* Pyridin. Wendet man mehr Lösung zur Titration an, so gelten andere Formeln:

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 257.

[2]) Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux **46**, 133.

$$\text{Bei: } 20\,cc \quad x = \frac{10\,n}{80} - 0{,}40$$

$$30\,cc \quad x = \frac{10\,n}{116} - 0{,}39$$

$$40\,cc \quad x = \frac{10\,n}{150} - 0{,}44$$

$$50\,cc \quad x = \frac{10\,n}{200} - 0{,}415.$$

Eine Methode zur Analyse von Dynamitgelatine wird von Th. B. Stillman und P. T. Austin mitgeteilt[1]). 10 *g* der fein zerschnittenen Gelatine werden über Chlorkalzium im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Gewichtsabnahme ergibt den Wassergehalt. Das so getrocknete Muster bringt man in einen 250 *cc* Erlenmeyer-Kolben und digeriert es 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 200 *cc* eines Gemisches von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Äther, beide Agenzien absolut wasserfrei. Dann filtriert man und wiederholt die Extraktion so lange, bis ein Tropfen der letzten Extraktionsflüssigkeit beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt. Lösung (1) und Rückstand (1) verarbeitet man wie folgt:

Lösung (1). Man lässt die Lösung bei Zimmertemperatur auf zirka 100 *cc* eindunsten, fällt die Nitrozellulose durch 100 *cc* Chloroform, filtriert, wäscht mit Chloroform und trocknet bei 60°. Das Filtrat dunstet man über Chlorkalzium bis zur Gewichtskonstanz ein, den erhaltenen Abdampf-Rückstand (2) zieht man wiederholt mit heissem Wasser aus, dampft die wässrige Lösung ein und wägt den Trocken-Rückstand: Nitrate. Das in Wasser Unlösliche wird mit alkoholischer Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indikator titriert: 1 *cc* Lauge = 0,330 *g* Harz. Dann setzt man überschüssige alkoholische Kalilauge hinzu, dampft fast zur Trockne ein, löst mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; aus dem Äther scheidet sich beim Eindunsten Paraffin aus. In der ausgeätherten Lösung oxydiert man vorhandenen Schwefel mit Brom, säuert mit Salzsäure an, lässt auf 15° erkalten, filtriert und wägt das ausgeschiedene Harz. Dieses ergibt eine Kontrolle des oben ermittelten Wertes. Im Filtrat bestimmt man den Schwefel durch Fällung mit Chlorbaryum. Die Summe der so ermittelten Bestandteile, von dem Gewicht des Rückstandes (2) abgezogen, ergibt als Differenz: Nitroglyzerin.

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Paris **35**, 373.

ist letztere mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt. Die Benzoldämpfe werden in einer mit Nitriersäure beschickten 10-Kugelröhre absorbiert; der Stickstoff wird in einer Schiff'schen Bürette[1]) aufgefangen. Die Bestimmung des nach der Kondensation überschüssig vorhandenen Phenylhydrazins geschieht dann in folgender Weise: In einem mit Gaszu- und -ableitungsröhren und Tropftrichter versehenen Kolben von zirka $^3/_4$ Liter Inhalt befinden sich 200 *cc* Fehling'sche Lösung unter einer Schicht Paraffinöl. Die Luft wird durch einen Kohlensäurestrom, der nur auf die Oberfläche der Paraffinschicht geleitet wird, verdrängt. Die austretenden Gase passieren zunächst einen Rückflusskühler, dann die mit Nitriersäure gefüllte 10-Kugelröhre und gelangen hierauf in die mit Kalilauge (1 : 1) gefüllte Bürette. Nachdem alle Luft ausgetrieben ist, lässt man aus dem Tropftrichter die Phenylhydrazinlösung einfliessen, spült mit Wasser nach, schliesst den Hahn des Trichters und erhitzt den Zersetzungskolben in einem Wasserbade. Nachdem die Reaktion beendet ist, treibt man die letzten Reste Stickstoff noch im Kohlensäurestrom in die Bürette über.

Die Titerstellung der Phenylhydrazinlösung geschieht in gleicher Weise.

Über die Bestimmung von Pyridin berichtet A. Labat[2]). Da die Titration des Pyridins mit Säuren mangels eines geeigneten Indikators nicht scharfe Resultate gibt und die Oxydation des Pyridins mit Permanganat für titrimetrische Zwecke zu langsam verläuft, benutzte der Verfasser die Bromaufnahmefähigkeit des Pyridins als Grundlage für seine Methode. Die Bromaufnahme ist aber abhängig von dem angewandten Flüssigkeitsvolumen, so dass man die angegebenen Bedingungen genau einhalten muss. Den Endpunkt der Titration erkennt man an dem Eintreten einer Opaleszenz der Lösung, während anfangs das Bromierungsprodukt sofort flockig zu Boden fällt.

10 *cc* einer 0,1 bis 5 *g* Pyridin in 100 *cc* enthaltenden Lösung versetzt man aus einer Bürette mit einem genau titrierten $^1/_{20}$-Normal-Bromwasser, bis eine 10 Sekunden bleibende Opaleszenz der Flüssigkeit eintritt. Es seien n *cc* Bromwasser verbraucht, dann enthalten die 100 *cc* Lösung $\frac{10\,n}{36} - 0{,}50$ *g* Pyridin. Wendet man mehr Lösung zur Titration an, so gelten andere Formeln:

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 257.

[2]) Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux **46**, 133.

$$\text{Bei: } 20\,cc \quad x = \frac{10\,n}{80} - 0{,}40$$

$$30\,cc \quad x = \frac{10\,n}{116} - 0{,}39$$

$$40\,cc \quad x = \frac{10\,n}{150} - 0{,}44$$

$$50\,cc \quad x = \frac{10\,n}{200} - 0{,}415.$$

Eine Methode zur Analyse von Dynamitgelatine wird von Th. B. Stillman und P. T. Austin mitgeteilt[1]). 10 *g* der fein zerschnittenen Gelatine werden über Chlorkalzium im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Gewichtsabnahme ergibt den Wassergehalt. Das so getrocknete Muster bringt man in einen 250 *cc* Erlenmeyer-Kolben und digeriert es 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 200 *cc* eines Gemisches von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Äther, beide Agenzien absolut wasserfrei. Dann filtriert man und wiederholt die Extraktion so lange, bis ein Tropfen der letzten Extraktionsflüssigkeit beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt. Lösung (1) und Rückstand (1) verarbeitet man wie folgt:

Lösung (1). Man lässt die Lösung bei Zimmertemperatur auf zirka 100 *cc* eindunsten, fällt die Nitrozellulose durch 100 *cc* Chloroform, filtriert, wäscht mit Chloroform und trocknet bei 60°. Das Filtrat dunstet man über Chlorkalzium bis zur Gewichtskonstanz ein, den erhaltenen Abdampf-Rückstand (2) zieht man wiederholt mit heissem Wasser aus, dampft die wässrige Lösung ein und wägt den Trocken-Rückstand: Nitrate. Das in Wasser Unlösliche wird mit alkoholischer Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indikator titriert: 1 *cc* Lauge = 0,330 *g* Harz. Dann setzt man überschüssige alkoholische Kalilauge hinzu, dampft fast zur Trockne ein, löst mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; aus dem Äther scheidet sich beim Eindunsten Paraffin aus. In der ausgeätherten Lösung oxydiert man vorhandenen Schwefel mit Brom, säuert mit Salzsäure an, lässt auf 15° erkalten, filtriert und wägt das ausgeschiedene Harz. Dieses ergibt eine Kontrolle des oben ermittelten Wertes. Im Filtrat bestimmt man den Schwefel durch Fällung mit Chlorbaryum. Die Summe der so ermittelten Bestandteile, von dem Gewicht des Rückstandes (2) abgezogen, ergibt als Differenz: Nitroglyzerin.

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Paris **35**, 373.

Rückstand (1). Der Rückstand wird mit heissem Wasser vollständig extrahiert; ungelöst bleiben Holzmehl und Schwefel, die durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff getrennt werden. Die Lösung wird eingedampft, und der Rückstand bei 110° getrocknet: Nitrate und Holzextrakt. Dann dampft man den Rückstand nochmals mit etwas Salpetersäure ein. Die Gewichtsdifferenz ergibt die Karbonate. Man glüht den Rückstand schwach, dampft wieder mit Salpetersäure ein und trocknet bei 110°. Das Gewicht ergibt: Kalium- und Natriumnitrat. Die Gewichtsdifferenz gegen vorher: Ammoniumnitrat und lösliche Bestandteile aus dem Holzmehl. Die Menge des Ammoniumnitrats kann man auch in einem aliquoten Teil der ursprünglichen Lösung durch Ammoniakbestimmung ermitteln.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Über die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser und den Bleiangriff durch Wasser. B. Kühn[1]) hat die Methoden zur Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser einer kritischen Prüfung unterzogen und bei eigenen Experimentaluntersuchungen insbesondere den Gesichtspunkt in den Vordergrund gestellt, ein Verfahren auszuarbeiten, bei dem zwar grosse Wassermengen in Arbeit genommen, das zeitraubende und umständliche Eindampfen derselben aber vermieden werden kann. Die beste Aussicht auf möglichst vollständige Fällung des Bleis in so stark verdünnten Flüssigkeiten, wie sie hier in Betracht kommen, bot der Schwefelwasserstoff. Da dieses Reagens kleine Mengen Blei in kolloidales, nicht filtrierbares Schwefelblei umsetzt, so war darauf hinzuwirken, das Bleisulfid in solche Form zu bringen, dass es vom Filter zurückgehalten wird. Das geschah durch Schütteln des mit Schwefelwasserstoff behandelten Wassers in geschlossener

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **23**, S. 389.

Flasche mit Filtrierpapierbrei, wobei durch Flächenanziehung oder Adsorptionswirkung das Bleisulfid von der Faser des Filtrierpapiers festgehalten wurde und dann leicht filtriert werden konnte. Doch ergab die endgültige Durchführung der Bestimmung nach diesem Verfahren Schwierigkeiten. Äschert man nämlich den abfiltrierten Papierbrei ein, so entstehen beträchtliche Bleiverluste infolge Verflüchtigung von Bleiverbindungen. Extrahiert man statt dessen den Papierbrei mit Salpetersäure [1]), so stellt sich der Übelstand ein, dass durch starke Salpetersäure auch Zellulose in ein lösliches Derivat übergeführt wird, welches sowohl bei einer nunmehr folgenden Fällung des Bleis als Sulfat, wie auch bei einer Bestimmung nach dem Prinzip der sogleich zu erwähnenden jodometrischen Methode störend wirkt.

Infolge dieser Erfahrungen verliess der Verfasser die Benutzung des Papierbreis und wandte an seiner Stelle Asbest an, der in der von Th. Paul [2]) beschriebenen Weise vorbereitet wurde. Nach folgendem Verfahren erhält man den Bleigehalt des Wassers mit einer Genauigkeit von mehr als 0,1 *mg* im Liter.

5 Liter des bleihaltigen Wassers werden in einer Flasche von 8 Liter Inhalt mit 10 *g* festem Natriumnitrat [3]) bis zur Lösung desselben geschüttelt, mit einer Lösung von 8 *g* kristallisiertem Schwefelnatrium und 25 *cc* Eisessig in 500 *cc* Wasser [4]) gut durchgemischt und eine halbe Stunde der Ruhe überlassen. Alsdann gibt man 2 *g* des vorbereiteten Asbestes in die Flasche, verschliesst gut mit einem Kork, schüttelt den Inhalt der horizontal auf einem zusammengelegten Tuch

---

[1]) Hierbei bildet sich neben Bleinitrat auch Bleisulfat, das durch eine nachfolgende Extraktion mit Ammoniumazetatlösung in Lösung gebracht werden muss.

[2]) Diese Zeitschrift **31**, 543.

[3]) Der Zusatz von Natriumnitrat dient zur Verminderung der Löslichkeit des auszufällenden Bleisulfids.

[4]) Setzt man dem Wasser direkt erst den Eisessig und dann Schwefelnatriumlösung zu, so wird neben Blei und Eisen auch Mangan, Kobalt und Nickel als Sulfid mit ausgefällt. Bei der Fällung in der oben beschriebenen Weise durch eine für sich bereitete Mischung beider Reagenzien bleiben hingegen die drei letztgenannten Metalle in Lösung. Das ist insofern von Wichtigkeit, als Wasser häufig Mangan enthält, und dieses, wenn mitgefällt, bei der jodometrischen Bestimmung störend wirken würde.

liegenden Flasche in heftigen, intermittierenden, rollenden Bewegungen viermal je 30 bis 60 Sekunden in Intervallen von etwa 10 Minuten tüchtig durch und stellt die Flasche $^1/_2$ Stunde bei Seite. Während dieser Zeit bereitet man ein Asbestfilter in folgender Weise vor: 3 *g* des nach Paul vorbereiteten Asbestes werden in etwa 500 *cc* destilliertem Wasser aufgeschlämmt und auf eine mit einer Filtrierpapierscheibe durch Ansaugen bedeckte Witt'sche Saugplatte von etwa 4 *cm* Durchmesser in dünnem Strahle während der Tätigkeit der Saugpumpe aufgegossen. Die Saugplatte befindet sich in einem Trichter, dessen Seitenlänge etwa 8 *cm* und dessen Durchmesser etwa 9 *cm* beträgt. Der Asbest muss möglichst gleichmäfsig aufgetragen und schliesslich durch Aufgiessen von Wasser und starkes Saugen, unter Umständen unter Zuhilfenahme eines Mörserpistills zu einer festen Lage von etwa 5 *mm* Dicke hergerichtet werden.

Dieser Trichter wird auf eine 8 Liter enthaltende Saugflasche gesetzt, die Pumpe in Tätigkeit gesetzt und das mit Asbest geschüttelte Wasser unter stetem und starkem Saugen abfiltriert. Um das fortwährende Heben der schweren Flasche beim Filtrieren zu umgehen, kann man das zu filtrierende Wasser portionsweise in ein Becherglas von etwa 1 Liter Inhalt überführen und von diesem auf das Filter bringen. Die Filtration nimmt etwa $^3/_4$ Stunden in Anspruch und liefert ein vollkommen klares und helles Filtrat. Die Bestimmung wird dann so fortgeführt, dass das Bleisulfid in Lösung gebracht und aus dieser das Blei mit Brom als Superoxyd ausgefällt wird. Letzteres wird dann nach den Angaben von W. Diehl[1]) und G. Topf[2]) volumetrisch ermittelt.

Nach dem Auswaschen des Schwefelblei-haltigen Asbestes mit Schwefelwasserstoffwasser wird der Trichter mit dem Filter auf eine kleinere Saugflasche von 250 *cc* Inhalt gesetzt und mit 20 bis 30 *cc* einer heissen, mit einem Tropfen starker Salpetersäure versetzten, dreiprozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung übergossen. Die Flüssigkeit durchzieht den Asbest unter sofortiger Oxydation des darin befindlichen Bleisulfids und das Asbestfilter wird infolge von Sauerstoffentwicklung zum Teil schwammig aufgetrieben. Nach etwa 10 Minuten setzt man die Saugpumpe in Tätigkeit und wäscht mit 40 bis 50 *cc* heissem

[1]) Dingler's polyt. Journ. **246**, 196.
[2]) Diese Zeitschrift **26**, 296.

Wasser nach. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Nachdem die einmal ausgespülte Saugflasche wieder unter dem Trichter befestigt ist, wird das im Asbestfilter befindliche Bleisulfat mit 10 bis 30 *cc* einer siedenden Natriumazetatlösung (100 *g* kristallisiertes Natriumazetat in 300 *cc* der Lösung) übergossen und einige Minuten der Wirkung derselben ausgesetzt. Man saugt dann ab und wäscht wiederholt mit heissem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Bleireaktion mehr mit Schwefelwasserstoffwasser gibt. Zum richtigen Auswaschen genügen 50 *cc* Waschflüssigkeit. Der Inhalt der Saugflasche wird jetzt vollständig in die Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbade auf 10 bis 30 *cc* konzentriert.

Man versetzt nunmehr bei etwa 60° auf dem Wasserbade tropfenweise mit gesättigtem Bromwasser. Alsbald setzt sich das gefällte Bleisuperoxyd zu Boden und kann nach etwa 15 Minuten langem Erwärmen abgesaugt werden; die Flüssigkeit darf hierbei nicht ganz farblos sein, sondern muss einen Stich ins Gelbe zeigen, da Brom, allerdings nur in geringem Überschuss, nie fehlen darf. Die zur Filtration benutzte Saugplatte hat einen Durchmesser von etwa 15 *mm* und wird mit einer Filtrierpapierscheibe und darauf mit einer Asbestschicht von etwa 4 *mm* Höhe belegt. Das abgesaugte Bleisuperoxyd wird mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Jodkalium und frisch bereitete Stärkelösung nicht mehr reagiert. Der geringe Rest des in der Porzellanschale haften gebliebenen, ausgewaschenen Superoxyds wird nicht auf das Filter gebracht, sondern mit 5 bis 10 *cc* einer 5-prozentigen Jodkaliumlösung, die mit 5 bis 10 Tropfen 50-prozentiger Essigsäure versetzt sind, übergossen und aus der Schale auf das im Asbestfilter befindliche Bleisuperoxyd gebracht; der Trichter mit dem Asbestfilter ist vorher auf einen dickwandigen, zum Titrieren bestimmten, reinen Erlenmeyerkolben von etwa 200 *cc* Inhalt mit seitlichem Ansatz fest angefügt worden. Nachdem die angesäuerte Jodkaliumlösung etwa 5 Minuten der Wirkung des Bleisuperoxyds ausgesetzt gewesen ist, wird die Porzellanschale mit 10 bis 20 *cc* der gesättigten Natriumazetatlösung ausgeschwenkt und auf das Asbestfilter entleert. Das Natriumazetat bewirkt eine schnelle Lösung des ausgeschiedenen, gelben Jodbleis; wird, bei grösseren Bleimengen, nicht alles gelöst, so wäscht man mit mehr Natriumazetatlösung nach. Porzellanschale und Saugfilter werden schliesslich mit kaltem destilliertem Wasser nachgewaschen, bis Schale und Filter rein weiss erscheinen.

Das Filtrat wird jetzt unverzüglich mit $^1/_{50}$-normaler Natriumthiosulfatlösung im Überschuss versetzt, so dass auf Zusatz von frisch bereiteter Stärkelösung eine Bläuung nicht eintritt. Der Überschuss des Thiosulfats wird alsdann mit $^1/_{100}$-normaler Jodlösung zurückgemessen. Die Ausrechnung des Ergebnisses erfolgt entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$PbO_2 + 4\,HJ = PbJ_2 + 2\,H_2O + J_2.$$

Anknüpfend an ältere Beobachtungen von R. Philipps[1]), Fordos[2]), Besnou[3]), E. Reichardt[4]) sowie endlich C. Heyer[5]) über die Entfernung kleinster Mengen Blei aus Wasser durch die adsorbierende Wirkung des Filtrierpapiers, arbeitete neuerdings G. Frerichs[6]) ein Verfahren zur quantitativen Bleibestimmung aus, bei welchem das Wasser mittels Saugpumpe durch Wattefilter (das heisst mit Watte dicht gestopfte Glasröhren) hindurchfiltriert wird. Die Watte wird dann mit heisser verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und in der erhaltenen Lösung das Blei als Sulfat bestimmt. Eine Nachprüfung dieser Angaben durch B. Kühn ergab, dass ihnen keine Allgemeingiltigkeit zukommt, indem es zwar gelingt, destilliertes Wasser durch Wattefiltration vollkommen bleifrei zu machen, dass aber beim bleihaltigen Leitungswasser die Entbleiung nach Frerichs Methode nur unvollkommen, und zwar mit wechselndem Ergebnis je nach der Herkunft der angewandten Watte, von statten geht.

Neue Untersuchungen von Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise und Fr. Auerbach[7]) über die bereits in früheren Arbeiten von C. Heyer[8]) und G. Wolffhügel[9]) studierte bleilösende Wirkung des Dessauer Leitungswassers ergaben, dass das Bleilösungsvermögen der Rohwasser durch Aufnahme von Sauerstoff bei der Berührung mit atmosphärischer Luft erhöht wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und freier Kohlensäure nimmt das Blei-

---

1) Dingler's polyt. Journal **45**, 886.
2) Comptes rendus **78**, 1108.
3) Comptes rendus **88**, 322.
4) Archiv d. Pharmazie **225**, 858.
5) Vergl. die in dieser Zeitschrift **39**, 733 zitierte Arbeit.
6) Apotheker-Zeitung **17**, 884.
7) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **23**, Heft 2.
8) a. a. O.
9) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **2**, 484.

lösungsvermögen mit sinkendem Gehalt an freier Kohlensäure ab. Durch Zusatz von Natronlauge wird eine beträchtliche Herabsetzung der bleilösenden Eigenschaft des Dessauer Reinwassers bewirkt. Diese Verminderung ist grösser, als diejenige, die sich durch Entfernung der freien Kohlensäure mittels Durchlüftens erzielen lässt. Die Verwendung von Natriumkarbonat hat keinen sicher erkennbaren Unterschied gegenüber dem Natriumhydroxyd ergeben.

Weitere Versuche der genannten Verfasser erstreckten sich auf die theoretische Klärung der Ursachen des Bleiangriffs. Zunächst ergab sich, dass lufthaltiges destilliertes Wasser Blei ausserordentlich stark angreift; unabhängig vom Sauerstoffgehalt gingen pro Liter etwa 100 *mg* Blei, offenbar als $Pb(OH)_2$, in Lösung. In allen praktischen Fällen, also wenn es sich nicht um destilliertes Wasser handelt, ist die Bleilösung viel geringer. Man hat daher nicht nach Ursachen für die Auflösung des Bleis, sondern nur nach Ursachen für die Zurückdrängung der Lösungsfähigkeit des sauerstoffhaltigen Wassers zu suchen.

Hierbei ergab sich, dass durch Zusatz freier Kohlensäure zum lufthaltigen destillierten Wasser die gelöste Bleimenge auf den zehnten Teil herabgedrückt wird, in noch höherem Maſse geschah dies durch Natriumhydrokarbonat ohne gleichzeitige Anwendung nennenswerter Kohlensäuremengen. In diesen Fällen ist offenbar ein Bleikarbonat Bodenkörper, für dessen Löslichkeit das Löslichkeitsprodukt

$$[Pb''] \cdot [CO_3''] = \text{konst.}$$

maſsgebend ist [1]). Mit steigendem Gehalt an CO_3''-Jonen nimmt folglich die Konzentration der Blei-Ionen ab. Da nun Lösungen von Hydrokarbonaten reicher an CO_3''-Ionen sind, als solche von freier Kohlensäure, so steht die verminderte Löslichkeit des Bleis in ersteren, gegenüber derjenigen bei Gegenwart freier Kohlensäure, im Einklang mit der Theorie. Für die gleichzeitige Gegenwart von freier Kohlensäure und Hydrokarbonaten lässt sich theoretisch folgende Beziehung ableiten:

$$[Pb''] = \text{konst.} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']^2}.$$

Es folgt hieraus, dass bei Gegenwart von Bleikarbonat als Bodenkörper die Konzentration der Blei-Ionen derjenigen der freien Kohlen-

---

[1]) Hier bedeuten die in eckige Klammern gesetzten Formeln die molekularen Konzentrationen der betreffenden Stoffe.

säure direkt proportional, hingegen dem Quadrat der Konzentration der Hydrokarbonat-Ionen umgekehrt proportional ist. In der Tat vermehrt, unter sonst gleichen Bedingungen, zunehmende freie Kohlensäure die Löslichkeit des Bleis, zunehmende gebundene, dass heisst Hydrokarbonat, verringert sie.

Versuche an Dessauer Wässern ergaben, dass die Bleilöslichkeit in denselben grösser ist, als ihrem Gehalt an freier und gebundener Kohlensäure entspricht; es müssen also ausser der Kohlensäure und ihren Salzen auch noch andere gelöste Stoffe von Einfluss sein. Da nun, wie gezeigt, die Konzentration der Blei-Ionen lediglich von freier Kohlensäure und Hydrokarbonat-Ionen abhängig ist, so müssen dann, wenn die gelöste Bleimenge grösser ist, als dieser Abhängigkeit entspricht, neben den Blei-Ionen undissoziierte Bleisalz-Molekeln in merklicher Menge vorhanden sein. Das wird aber immer dann eintreten, wenn Sulfat- oder Chlor-Ionen im Wasser zugegen sind, indem diese mit Blei-Ionen zu Bleisulfat und Bleichlorid zusammentreten. Gegenwart von Sulfaten und Chloriden im Wasser erhöht also die Bleilöslichkeit über das durch die Kohlensäure und ihre Salze bedingte Mafs hinaus.

Der zuletzt erörterte Einfluss der Sulfate und Chloride ist nicht etwa als konstant, etwa der Löslichkeit des nicht dissoziierten Bleisulfats und Bleichlorids entsprechend, zu erachten, sondern er hängt indirekt gleichfalls mit dem Gehalt an Kohlensäure und Hydrokarbonaten zusammen. Die Gegenwart freier Blei-Ionen drängt nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation aller vorhandenen Bleisalze zurück. Je grösser also die Konzentration der Blei-Ionen ist um so grösser ist auch diejenige der in Lösung existenzfähigen, nicht dissoziierten Bleisalz-Molekeln. Eine Verminderung der Blei-Ionen-Konzentration muss daher auch gleichzeitig vermindernd auf die Konzentration der nicht dissoziierten Bleisalze wirken, dass heisst eine Überführung der freien Kohlensäure in Hydrokarbonate durch Zusatz von Ätznatron, welche die Löslichkeit der Blei-Ionen im Wasser herabdrückt, muss gleichzeitig auch den Einfluss der im Wasser enthaltenen Sulfate und Chloride auf die Bleilöslichkeit herabsetzen.

Bei den vorstehend berichteten Versuchen war der Bleiangriff durch Wasser so festgestellt worden, dass das zu prüfende Wasser an blanker Bleioberfläche von möglichst gleicher Grösse, etwa 80 *m* Bleispähne von 1,5 *mm* Breite, vorbeigeführt worden war. P. Butten-

berg[1]) hatte sich zu demselben Zweck eines ursprünglich von St. Ruzicka[2]) angegebenen Verfahrens bedient, bei welchem blanke Bleirinnen, hergestellt durch Aufschneiden von Bleirohren, in verstopften Glaszylindern dem zu prüfenden Wasser ausgesetzt werden. Nach hinreichend langer Einwirkung dampft man das Wasser unter Salpetersäurezusatz zur Trockne, löst den Rückstand zu bestimmten Volumen und bestimmt darin das Blei kolorimetrisch mit Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung des Mangans im Trinkwasser benutzen G. Baumert und P. Holdefleiss[3]) das Prinzip, dessen sich L. W. Winkler[4]) zur Ermittelung des gelösten Sauerstoffs im Wasser bediente. Zunächst wird folgende Vorprobe angestellt. 10 *cc* Wasser werden mit einigen Tropfen 10-prozentiger Ammoniumpersulfatlösung und verdünnter Salpetersäure vermischt, dann fügt man etwas mehr Silbernitrat hinzu, als zur Fällung des Chlors notwendig ist, und schüttelt um. Tritt sogleich oder nach einigen Minuten Rotfärbung ein, so enthält das Wasser 0,5 *mg* oder mehr Mangan im Liter. Bleibt diese Reaktion aus oder tritt sie erst nach längerer Zeit ein, so schüttelt man 10 *cc* des Wassers nach Zusatz einiger Tropfen Lauge kräftig durch und fügt etwas Jodkalium, Salzsäure und Stärkelösung hinzu. Eine sofort eintretende Blaufärbung zeigt noch einen Mangangehalt bis unter 0,1 *mg* im Liter deutlich an.

Nach Maſsgabe dieser Vorproben werden nun im ersten Fall 250 bis 500 *cc*, im zweiten 500 bis 1000 *cc* des zu untersuchenden Wassers in einer Porzallanschale unter Zusatz von 1 *cc* konzentrierter Salzsäure auf weniger als 100 *cc* eingedampft. Gegen Ende setzt man, behufs Abscheidung des in natürlichen Wassern neben Mangan sich stets findenden Eisens, in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd oder Baryumkarbonat hinzu, filtriert in eine Stöpselflasche von 200 bis 250 *cc* Inhalt von farblosem Glase und wäscht nach, bis das Filtrat 100 *cc* beträgt.

Nun setzt man 5 *cc* reine 10prozentige Natronlauge zu und lässt die Flüssigkeit unter öfterem kräftigen Schütteln und Lüften des Stopfens 5 Minuten lang stehen. Ausgefälltes Manganohydroxyd wird hierbei durch den Sauerstoff der Luft zu Manganihydroxyd oxydiert.

---

[1]) Gesundheits-Ingenieur 1903, No. 15.
[2]) Archiv für Hygiene 41, 23.
[3]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 8, 177.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift 28, 366.

Man gibt nun 5 *cc* 10-prozentige Jodkaliumlösung hinzu, und tropft unter Umschwenken soviel konzentrierte reine Salzsäure ein, bis der dunkelbraune, flockige Niederschlag sich löst. Dann titriert man unter Zugabe von 2 *cc* frisch bereiteter Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{1000}$-normaler Natriumthiosulfatlösung aus. Die Endreaktion ist bei Verwendung frischer Lösungen und Ausschluss störender Farben mit genügender Deutlichkeit zu erkennen, wenn auf weissem Untergrunde titriert wird. 1 *cc* $^1/_{1000}$-normal-Thiosulfatlösung entspricht 0,055 *mg* Mangan.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kupfer im Wasser gibt E. B. Phelps[1]) das folgende Verfahren an. Von Wasser mit 0,1 bis 1 *mg* Kupfer im Liter nimmt man 1 Liter in Arbeit, bei anderer Konzentration entsprechende Mengen. Man dampft auf 75 *cc* ein und bringt in eine Platinschale von 100 *cc* Inhalt. Hierauf wird mit 2 *cc* verdünnter Schwefelsäure, bei alkalisch reagierenden Wässern mit entsprechend mehr, angesäuert; auch bei Wassern, die reich an organischen Substanzeu oder an Tontrübung sind, verwendet man lieber 5 *cc* Schwefelsäure.

Man führt nun in die Lösung einen als Kathode dienenden, starken, 50 *cm* langen Platindraht ein, dessen unterste 40 *cm* zu einer flachen Spirale aufgewickelt sind, benutzt die Schale als Anode und elektrolysiert mit einer kathodischen Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}3$ Ampère, bei einer Stromstärke von etwa 0,2 Ampère. Die Spirale der Kathode soll etwa 12 *mm* vom Boden der Platinschale entfernt sein. Nach vierstündiger Dauer der Elektrolyse, während der zuweilen umzurühren ist, hebt man die Kathode bei Stromdurchgang heraus und taucht sie in kochende verdünnte Salpetersäure ein. Die gewonnene, alles Kupfer enthaltende Lösung dampft man zur Trockne ein, löst den Rückstand in Wasser auf, fügt Schwefelkaliumlösung hinzu und vergleicht die entstehende Braunfärbung kolorimetrisch mit solchen, die Kupfersulfatlösungen bekannten Gehaltes mit der gleichen Schwefelkaliummenge geben.

Blei und Eisen wirken bei der Bestimmung nicht störend; ist Silber in dem Wasser zugegen, so muss es vor der kolorimetrischen Prüfung mit Salzsäure ausgefällt werden.

---

[1]) Journal of the American chemical society **28**, 368.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung der Corydalis-Alkaloide berichtet Gadamer unter Mitwirkung von Haars[1]). Auf Grund seiner früheren Forschungen[2]) teilt Gadamer die Corydalis-Alkaloide in drei Gruppen ein: 1. Corydalingruppe, schwache Basen: Corydalin, Corybulbin und Isocorybulbin. 2. Corycavingruppe, mittelstarke Basen: Corycavin und Corycavamin. 3. Bulbocapningruppe, die stärksten Basen: Corydin, Bulbocapnin und Corytuberin. Von den Corydalisbasen ist für die therapeutische Anwendung nur das Bulbocapnin von Interesse. — Gadamer fand bei der Untersuchung des Krautes von Corydalis cava ausser amorphen Basen von den bekannten Corydalisalkaloiden nur Bulbocapnin und zwei bisher nicht bekannte Alkaloide von der Formel: $C_{21}H_{21}NO_8$ und $C_{21}H_{23}O_7$, Protopin konnte er weder im Kraut noch in der Wurzel nachweisen.

Die Versuche die Konstitution des Corydalins festzustellen, ergaben folgende Resultate: das durch vorsichtige Oxydation sich bildende Dehydrocorydalin ist eine quaternäre Base; ihre Pseudoammoniumbase reagiert als Ketonbase. Durch Reduktion des Dehydrocorydalins entstehen zwei isomere inaktive Corydaline, der Schmelzpunkt des einen liegt bei 135°, es entspricht dem Typus der Traubensäure, das andere ist der Mesoweinsäure analog, sein Schmelzpunkt liegt bei 158°; der letzte Körper lässt sich in l- und d-Mesocorydalin zerlegen. Das Corydalin liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Corydinsäure und Oxalsäure, die Corydinsäure gibt bei der weiteren Oxydation mit heisser Kaliumpermanganatlösung Corydilsäure und m-Hemipinsäure; die von Dobbie und Marsden bestimmte Methylpyridintrikarbonsäure konnte Gadamer nur qualitativ nachweisen. Das Corydalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur Corydaldin.

Eine neue Kokainreaktion bespricht C. Reichard[3]). Zur Ausführung der Reaktion erwärmt man eine Mischung[4]) aus α-Nitroso-

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 1905, S. 147; durch Pharm. Zentralhalle 47, 155.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 41, 519.

[3]) Pharm. Zeitung 1906, S. 168; durch Pharm. Zentralhalle 47, 383.

[4]) Über die quantitativen Verhältnisse dieser Körper zu einander finden sich keine Angaben.

β-Naphtol, Salzsäure und Nickelsulfat, die nach dem Filtrieren eine dunkelgrüne Flüssigkeit liefert; bringt man von dieser einen Tropfen auf eine Porzellanplatte, gibt einige Kriställchen Kokain mitten in den Tropfen, lässt einige Minuten stehen und erwärmt vorsichtig, so bildet sich ein gelbgrüner, trockner Rand und in der Mitte ein feuchter Fleck, der bei stärkerem Erwärmen als prächtig hellblauer Tropfen erscheint; beim Erkalten erstarrt er zu einem glänzenden Firnis und verliert nach einigen Minuten die blaue Farbe völlig. Durch Erwärmen kann man die blaue Farbe wieder hervorrufen und man kann dieses Verfahren tagelang später mit dem gleichen Erfolge wiederholen, ohne dass die Färbung wesentlich an Deutlichkeit abnimmt. Führt man die Versuche ohne Anwesenheit von Nitroso-Naphtol aus, so erhält man eine ähnliche aber nicht so deutliche Reaktion.

Über die Untersuchung der Alkaloide der Angosturarinde berichten H. Beckurts und Frerichs[1]), in einer Abhandlung. Die Verfasser haben früher schon neben den kristallisierten Alkaloiden Cusparin, Cusparidin, Galipin und Galipidin amorphe Basen in der Angosturarinde nachgewiesen und eine Methode zur Trennung der amorphen von den kristallisierten Basen sowie die Reindarstellung des amorphen Alkaloids Cuspareïn besprochen. In der vorliegenden Abhandlung berichten die Verfasser über einige Salze und Halogensubstitutionsprodukte des Cusparins und über Versuche mit Galipidin. Galipidin gibt bei der Einwirkung von Brom ein Pentasubstitutionsprodukt; durch Halogenalkyl wird es alkyliert und aus dem alkylierten Produkt wird durch feuchtes Silberoxyd eine Ammoniumbase erhalten, aus welcher sich durch Wasserabspaltung Methylgalipidin bildet. Die Versuche, Additionsprodukte durch Einwirkung von Methylenjodid, Äthylenjodid und Äthylenbromid auf Galipidin zu erhalten hatten keinen positiven Erfolg.

Über eine sehr empfindliche Morphin-Reaktion berichtet C. Reichard[2]). Die Reaktion beruht auf dem Verhalten von Formaldehyd gegen Morphin bei Gegenwart von Zinnchlorür. Behandelt man reines Morphin, Morphinsulfat oder Morphinhydrochlorid mit einigen Tropfen Formaldehydlösung, so nimmt man weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen eine Färbung wahr. Verdampft man

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 1905, S. 470; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 154.
[2]) Pharm. Zentralhalle **47**, 247.

fast zur Trockne und fügt, während die Flüssigkeit noch deutlich nach Formaldehyd riecht, einen Tropfen Zinnchlorürlösung zu und verreibt denselben mit dem Glasstabe, so tritt gleichfalls noch keine wesentliche Farbenveränderung auf, bei weiterem Eintrocknen erscheint jedoch ein allmählich immer stärker auftretender prachtvoll violetter Fleck, der selbst bei Anwendung von ganz geringen Mengen des Morphinsalzes einen fast an Schwarz grenzenden Farbencharakter aufweist. Verdampft man bei gelinder Wärme zur Trockne, so hinterbleibt der violette Fleck in voller Farbenintensität, der, wie es scheint, unbegrenzt haltbar ist. Am besten bedient man sich zum Ausführen der beschriebenen Morphin-Zinnchlorür-Formaldehydreaktion kleiner Porzellanschälchen. Reichard hat auch die Reaktion so ausgeführt, dass er ein Gemisch von Zinnchlorür- und Formaldehydlösung zu der Morphinlösung setzte, in diesem Falle ist jedoch die Mischung der Reagenzien vor jedem Versuch vorzunehmen, doch gibt er der oben beschriebenen Art der Ausführung den Vorzug. Mit alkalischen Morphinlösungen lässt sich die Reaktion nicht ausführen, solche Lösungen müssen zunächst mit Salzsäure neutralisiert werden. Der Verfasser hat auch diese violetten Reaktionsflecken auf ihr Verhalten gegen Reagenzien geprüft. Konzentrierte Schwefelsäure bringt in dem violetten Reaktionsrückstande sogleich und bei gewöhnlicher Temperatur eine intensive Blaufärbung hervor, die aber in kurzer Zeit, wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasser, in Braun übergeht; beim Erhitzen dieser braunen Lösung tritt alsbald wieder die ursprüngliche Blaufärbung auf. Salzsäure entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen den violetten Fleck, indem er entweder farblos oder schwach gelblich wird; auch bei stärkerem Erhitzen färbt sich dieser Rückstand kaum dunkler, es tritt aber sofort wieder Blaufärbung hervor, wenn man diesen gelblichen Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Behandelt man den ursprünglich erhaltenen violetten Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen Natronlauge, so ändert sich die Farbe bald, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit die später ins Rötlichgelbe übergeht. Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft bleiben rötlich gelbe Krusten zurück. Ammoniakflüssigkeit beeinflusst den violetten Reaktionsrückstand in kaum bemerkbarem Grade; jedenfalls kann man erst nach längerer Einwirkung ein schwaches Verblassen beobachten [1]).

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 68.

Über die Bestimmung des Morphins in Opium berichtet G. Bernström[1]) in einer längeren Abhandlung.

Was zunächst die titrimetische Bestimmung des Morphins anlangt, so ist der Verfasser im Gegensatz zu E. Merck der Ansicht, dass Morphin sich nur in narkotinfreien Lösungen mit Jodeosin als Indikator tirieren lässt, jedoch nicht in narkotinhaltigen; denn bei Gegenwart von Narkotin fallen die Resultate zu hoch aus, da das Narkotin bei der Reaktion teilweise mitwirkt.

Betreffs der von Dieterich angegebenen Methode der Morphinbestimmung im Opium gibt Bernström zu, dass das ununterbrochene Schütteln nach dem verbesserten Dieterich'schen Verfahren ein schnelles Ausscheiden des Morphins begünstigt, bezweifelt aber, dass sich innerhalb zehn Minuten alles Morphin ausscheidet; die norwegische Pharmakopoee lässt die Mischung deshalb vor dem Filtrieren einige Stunden stehen. Nach K. Sjöberg kristallisiert selbst nach 24 Stunden noch Morphin aus. Bernström hält es deshalb für zweckmäfsig, eine bestimmte Frist festzusetzen, innerhalb deren sich das Alkaloid abscheiden kann. Lässt man zu lange stehen, so kann sich auch Kalziummekonat ausscheiden. Gegen die Verwendung von Essigäther hat Bornström nichts einzuwenden, wohl aber gegen das mit dem Äther gesättigte Waschwasser, weil es sich leicht zersetzt. Ferner macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass es nicht leicht ist bei narkotinreichen Opiumsorten gerade 36 *g* Filtrat zu erhalten; ebenso dass es wichtig ist das Filtrat so schnell als möglich zu gewinnen, weil bei langsamem Filtrieren sich Narkotin von neuem ausscheiden kann; auch jedes Pressen des Filters hält er für bedenklich.

Den Gehalt des Opiums an Extrakt kann man direkt und indirekt bestimmen. Direkt durch Verdampfen einer bekannten Menge auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht; indirekt durch einstündige Mazeration von Opium mit Wasser, Sammeln des Ungelösten auf einem gewogenen Filter, Auswaschen mit Wasser, bis das Waschwasser farblos abläuft, Trocknen und Wägen. Bei der direkten Bestimmung hat Bernström zu niedrige Resultate erhalten. Bei der grossen Bedeutung des Wassergehaltes der Droge für deren Alkaloidgehalt empfiehlt der Verfasser, das Morphin auf wasserfreies Opium umzurechnen.

[1]) Svenks Farm Tidskr. 1905, No. 19 u. 20; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **60**, 421.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Eiweissspaltungsprodukte. In der Eiweisschemie sind in den letzten Jahren die meisten Forscher bestrebt gewesen, nicht nur das physikalische Verhalten der Eiweisskörper, sondern auch deren chemischen Aufbau festzustellen. Wenn es nun auch noch an Methoden fehlt, alle Spaltungsprodukte eines Eiweisskörpers zu bestimmen, so lassen sich doch nach E. Fischer einzelne derselben leicht quantitativ bestimmen, wie Glutaminsäure, Tyrosin, andere wie Tryptophan, Cystin und Glykokoll mit Sicherheit nachweisen. Dies ist um so wertvoller, da das Vorkommen von Aminosäuren in Harn, Trans- und Exsudaten ein häufigeres zu sein scheint, als man früher annahm.

Für den Nachweis freier Aminosäuren empfiehlt E. Abderhalden[1]), die zu untersuchende Flüssigkeit mit Phosphorwolframsäure zu fällen und deren Überschuss aus dem Filtrat mit Baryt zu entfernen, jedoch muss die Phosphorwolframsäure vorher mit Lösungen eines Gemisches von Aminosäuren auf ihr Fällungsvermögen geprüft worden sein. Aus dem von Phosphorwolframsäure und Baryt befreiten Filtrate können die Aminosäuren durch fraktionierte Kristallisation beim Eindampfen gewonnen werden. Gelingt der direkte Nachweis nicht, so müssen Derivate, zum Beispiel mit β-Napthalinsulfochlorid, Phenylisocyanat gebildet werden, die jedoch nicht quantitativ entstehen. Da das Naphtalinsulfochlorid leicht mit Ammoniak Naphtalinsulfamid bildet, so ist jede Angabe durch eine vollständige Elementaranalyse zu ergänzen.

Zur quantitativen Bestimmung von Glutaminsäure und Tyrosin genügen 25—50 g Eiweiss von bekanntem Trocken- und Aschegehalt; diese werden mit der 5—6 fachen Menge 25prozentiger Schwefelsäure 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die noch heisse Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit dem halben Volumen Wasser mit viel Tierkohle durchgekocht, filtriert und die Tierkohle gründlich ausgekocht. Nun wird entweder die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Baryt genau ausgefällt, oder die Flüssigkeit auf einen Gehalt von 5 % Schwefelsäure verdünnt, mit Phosphorwolframsäure gefällt, im Filtrat die Säuren mit Baryt, im neuerlichen Filtrat dieser mit Schwefelsäure

---

[1]) Zeitschrift f. exp. Pathol. u. Therap. 2, 642.

quantitativ gefällt; alle Niederschläge müssen ausgekocht und ausgewaschen werden, bis das Filtrat keine Millon'sche Reaktion mehr zeigt. Durch Einengen der Filtrate erhält man, wovon man sich wiederum durch Millon's Reagens überzeugen kann, alles Tyrosin quantitativ.

In die eventuell durch Kochen mit Tierkohle entfärbte Mutterlauge vom Tyrosin leitet man bis zur Sättigung gasförmige Salzsäure ein, kühlt mit Eis ab und impft ein Kriställchen Glutaminsäurechlorhydrat ein, die bald beginnende Abscheidung ist nach 48 Stunden beendet, im Filtrat erfolgt nach neuerlichem Einleiten von Salzsäure nur noch eine geringe Abscheidung, die gewonnene Glutaminsäure wird über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Die Mutterlauge vom Glutaminsäurechlorhydrat dampft man unter vermindertem Druck im Destillationskolben möglichst stark ein, löst den Rückstand in etwa der 3-fachen Menge absolutem Alkohol und leitet zur Veresterung gasförmige trockne Salzsäure ein. Engt man die alkoholische Lösung der Esterchlorhydrate unter vermindertem Druck und bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur ein, so kann man durch Einimpfen eines Kriställchens von Glykokollesterchlorhydrat und Stehenlassen in einer Kältemischung das Glykokoll als Esterchlorhydrat abscheiden. Es empfiehlt sich, die Veresterung nochmals zu wiederholen, das heisst die alkoholische Lösung ganz einzudampfen, den Rückstand in absolutem Alkohol (der gleichen Menge wie beim ersten Mal) aufzunehmen und wieder gasförmige, trockne Salzsäure einzuleiten.

Zur Gewinnung der übrigen Aminosäuren wird die Mutterlauge des salzsauren Glykokollesters (immer unter vermindertem Druck und bei niedriger Temperatur) eingedampft, der Rückstand in Äthylalkohol gelöst und nun in einem aliquoten Teil der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Flüssigkeit titrimetrisch genau der Salzsäuregehalt ermittelt. Nun fügt man zur ursprünglichen Lösung nach vorherigem Zusatz von Äther und Einstellen in eine Kältemischung die genau berechnete Menge einer 2-prozentigen Natriumäthylatlösung, hebt nach weiterem Zusatz von Äther die alkoholisch-ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, trocknet sie mit geglühtem Natriumsulfat und unterwirft in der von E. Fischer[1]) und seinen Schülern wiederholt dargelegten

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **33**, 36, 44—46.

Weise nach Vertreibung des Äthers die alkoholische Lösung der freien Ester der fraktionierten Destillation.

Zum Nachweis des Cystins wird die durch 6-stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure erhaltene Lösung des Eiweisskörpers mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit so viel Natronlauge versetzt, dass die Lösung eben noch schwach sauer bleibt. Dabei fallen Tyrosin und Cystin aus, die in 10-prozentigem Ammoniak heiss gelöst werden; zur erkalteten Lösung wird soviel Eisessig zugegeben, dass die Reaktion noch alkalisch bleibt, das dabei zur Ausscheidung kommende Tyrosin wird abfiltriert und im Filtrat das Cystin durch Übersättigung mit Eisessig gefällt.

Zum Nachweis des Tryptophans dient entweder die Neubauer'sche Probe [1]) oder ein Pankreasverdauungsversuch, wo man im Verdauungsgemisch entweder die Farbenreaktion mit Bromwasser oder die Fällung mit 5-prozentigem Quecksilbersulfat nach Hopkins und Cole ausführt.

Zum Nachweis eines anderen Eiweissspaltungsproduktes, des Guanidins empfiehlt D. Ackermann [2]) die Darstellung des Benzolsulfoproduktes. Wenn sich in der durch Silber und Baryt fällbaren Argininfraktion grössere Mengen Arginin finden, so werden diese am besten durch Pikrolonsäure entfernt, ehe man mit Benzolsulfochlorid beim Schütteln in alkalischer Lösung das schwer lösliche Benzolsulfoguanidin $C_6 H_5 SO_2 NH . C.(NH) NH_2$ zur Ausfällung bringt.

Für die quantitative Bestimmung der in den Eiweisskörpern enthaltenen Zuckergruppe hat Otto Krummacher [3]) folgendes festgestellt: Im Wittepepton ist eine reduzierende Substanz enthalten, die mit Phenylhydrazin ein Osazon, vermutlich Dextrosazon liefert. In Anlehnung an das Verfahren von Allihn-Kjeldahl [4]) bestimmte Krummacher zunächst das Verhältnis von Cu zu Glukosamin bei verschiedenen Glukosaminmengen. Es ergab sich, dass die so erhaltenen Werte mit den von Kjeldahl unter gleichen Bedingungen für Traubenzucker gefundenen ziemlich genau übereinstimmen; aber auch die für Lävulose und Galaktose gültigen Zahlen sind höchstens

---

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 404.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **47**, 366.
[3]) Zeitschrift f. Biologie **47**, 612.
[4]) Diese Zeitschrift **35**, 344.

um 10 % von den für Glukosamin berechneten verschieden, so dass auch beim Vorkommen dieser Zuckerarten brauchbare Resultate zu erzielen sind. Der Gang der Analyse ist demnach folgender: 6 *g* lufttrockene Substanz von ermitteltem Trockengehalt werden im Wasserbade mit 20 *cc* Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) und 160 *cc* Wasser 4 Stunden gekocht. Die erkaltete und mit etwa 50-prozentiger Kalilauge neutralisierte Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Wasser auf das Volumen 250 gebracht. Nach dem Filtrieren, wobei ein geringer Rückstand auf dem Filter bleibt, werden 40 *cc* dieses Filtrates I mit 60 *cc* Phosphorwolframsäure (20 : 100) im Meſskolben gemischt, nach neuerlicher Filtration werden vom Filtrat II 70 *cc* eben merklich alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Volumen (75 oder 80 *cc*) gebracht, wieder filtriert und 65 *cc* des Filtrats III zur quantitativen Bestimmung nach Kjeldahl verwandt: In einen Erlenmeyerkolben von 150 *cc* kommen zunächst 30 *cc* Fehling'scher Lösung (34,639 *g* Kupfersulfat, 65,0 *g* Ätznatron, 173,0 *g* Seignettesalz im Liter) und die 65 *cc* vom Filtrat III. Zum Schluss wird der Meſszylinder noch mit 5 *cc* Wasser nachgespült. Der Kolben trägt einen doppelt durchbohrten Gummipfropfen, in welchem sich zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden, durch die eine wird während des Kochens Wasserstoff geleitet, die andere dient dem Gas und dem Wasserdampf zum Austritt. Der so vorgerichtete Kolben wird bis zu 1 *cm* oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in ein siedendes Wasserbad getaucht und verbleibt 20 Minuten darin. Nach erfolgter Reduktion wird die Flüssigkeit noch heiss durch Asbest filtriert, der Niederschlag mit kochendem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach Überführung in Kupfer gewogen. Der gefundene Wert ist mit 11,9 zu multiplizieren.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht der seltenen Erden wurde bisher durch Überführen der Oxyde dieser Elemente in die Sulfate bestimmt. Aber schon Brauner und Pavlíček[1]) haben darauf hingewiesen, dass diese Methode nicht einwandsfrei ist, da es nicht möglich ist, auch durch Anwendung hoher Temperaturen ein rein neutrales Sulfat zu

[1]) Proceed. chem. Soc. **38**, 336; vergl. auch diese Zeitschrift **45**, 268.

erhalten. Brauner[1]) suchte bei der Bestimmung des Atomgewichts des Lanthans diesen Fehler dadurch zu umgehen, dass er das gewogene Sulfat in Wasser löste und den Überschuss an Säure oder Alkali titrimetrisch bestimmte. Dabei konnte aber ein anderer Fehler mit unterlaufen, nämlich der, dass das Sulfat noch Spuren Wasser enthielt, und zwar entweder in Form von an Schwefelsäure gebundenem oder von Kristallwasser, und dieses konnte auf keine Weise nachgewiesen werden.

Brill[2]) hat bei der Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden insofern anders gearbeitet, als er einerseits die Oxyde in Sulfate und diese wieder in Oxyde überführte, andererseits sehr geringe Mengen Substanz anwandte und sich zum Wägen derselben der Nernst'schen Mikrowage bediente. Ob aber auch hierdurch die oben erwähnten Fehler vermieden sind, erschien W. Feit und K. Przibylla[3]) sehr fraglich und sie haben deshalb von Neuem Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Sie gingen davon aus, dass sie die Gefahr eines nicht völlig in reines, neutrales Sulfat übergeführten Oxyds oder eines Wassergehalts des Sulfats dadurch vermeiden konnten, dass sie eine gewogene Menge Oxyd in Halbnormal-Schwefelsäure lösten und den Überschuss der letzteren durch Zehntelnormal-Alkali bestimmten. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob die Sulfate all' der seltenen Erden, deren Atomgewicht die beiden Verfasser ermitteln wollten, in der erforderlichen Menge Wasser gelöst, auf Methylorange in keiner Weise einwirken. Lanthan-, Neodym- und Yttriumsulfat verhielten sich derart. Ytterbiumsulfat, dessen wässrige Lösung eine schwach saure Reaktion zeigte, wurde mit Alkohol nochmals ausgefällt. Die Lösung des mit Alkohol gewaschenen und bei 130° C. getrockneten Niederschlags war gegen Methylorange absolut neutral.

Betreffs der angewandten Wage und Gewichte, sowie der Herstellung der Normallösungen verweise ich auf das Original. Die Methode, nach der die einzelnen Bestimmungen ausgeführt wurden, war folgende.

Eine bestimmte Menge des Oxyds wurde in einem Platintiegel über einer Gasolingasflamme bis zu konstantem Gewicht geglüht. Die

---

[1]) Transactions of the Chem. Soc. **81**, 1252; vergl. auch diese Zeitschrift **45**, 72.

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **47**, 464; diese Zeitschrift **45**, 249.

[3]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **50**, 249.

Menge wurde so gewählt, dass ungefähr 18—19 *cc* $^n/_2$-Schwefelsäure genügten, um sie in das Sulfat überzuführen. Zur Erzielung der entsprechend hohen Temperatur geschah das Glühen in zwei mit ihrer grösseren Öffnung auf einander gesetzten, innen mit Asbest ausgekleideten, abgestumpften Kegelmänteln aus Eisenblech.

Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels in einen Erlenmeyer-Kolben geschüttet und der Tiegel zurückgewogen. In diesem Kolben befanden sich etwa 20 *cc* $^n/_2$-Schwefelsäure, deren Gewicht festgestellt war. Nun wurden noch 20 *cc* absolut reines Wasser hinzugefügt und das Oxyd, wenn nötig durch Erwärmen, zur Lösung gebracht. Der Überschuss an Schwefelsäure wurde dann mit Methylorange als Indikator durch Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge festgestellt.

Die Verfasser geben für jedes einzelne der von ihnen zu dieser Untersuchung herangezogenen Elemente die Art und Weise an, wie sie sich das Ausgangsmaterial hergestellt haben, doch muss ich in Bezug hierauf wieder auf das Original verweisen. Die von ihnen erhaltenen Resultate sind folgende:

	Direkt gefunden	Auf den luftleeren Raum berechnet
Lanthan	139,09	139,17
Praseodym . . .	140,54.	140,62
Neodym	144,52	144,60
Samarium . . .	150,47	150,56
Europium . . .	152,57	152,66
Gadolinium . . .	157,38	157,47
Ytterbium . . .	173,52	173,52
Yttrium	89,35	89,40

Nach Schätzung von Feit und Przibylla kann der grösste Fehler bei ihrer Art des Arbeitens $\pm$ 0,18 Einheiten betragen, und zwar wäre dies nur beim Ytterbium der Fall. Bei den anderen genannten Elementen musste er erheblich niedriger sein. Dieser Fehler würde sich zusammensetzen aus Ungenauigkeiten beim Wägen und beim Titrieren und wäre da, wo grössere Hilfsmittel zur Ausführung so diffiziler Bestimmungen zur Verfügung stehen, sicher zu vermeiden. Deshalb halten die Verfasser die von ihnen angewandte Methode für die Ausführung einwandsfreier Atomgewichtsbestimmungen der seltenen Erden für sehr geeignet.

Über die Titerstellung von Säuren durch metallisches Magnesium.

Von

Alb. Vesterberg.

Unter den Substanzen, welche zur Titerstellung von Säuren herangezogen werden können, finden sich natürlich auch die Metalle. Jedenfalls aber scheinen nur recht wenige derselben zu diesem Zwecke besonders geeignet.

Einerseits sind nämlich die meisten Schwermetalle nicht genügend positiv, um mit starken Säuren neutral reagierende Salze bilden zu können. Nun wird bekanntlich die saure Reaktion, welche die fraglichen Salze in Wasserlösung zeigen, durch Hydrolyse bedingt. Es wäre nun zu untersuchen, ob man nicht diese hydrolytische Zersetzung durch geeignete Mittel so weit zurückdrängen könnte, dass man neutral reagierende Lösungen erhielte. Bei den alkalisch reagierenden Salzen von schwachen organischen Säuren mit Alkalimetallen gelingt ja ein solches Zurückdrängen in vielen Fällen durch Zusatz von Äthylalkohol, ein Kunstgriff, durch welchen zum Beispiel Fettsäuren und Harzsäuren ganz genau titrierbar werden. Für Harzsäuren hat der Verfasser das schon längst gezeigt, und durch die interessante Untersuchung von Kanitz[1]) weiss man, dass bei Titrierung von Oleïn-, Palmitin- und Stearinsäure der Alkoholgehalt der Flüssigkeit nicht grösser als etwa 40 % zu sein braucht. Übrigens zeigte sich bei Kanitz' Versuchen Amylalkohol mehr als fünf mal wirksamer wie Äthylalkohol. — Bezüglich des Zurückdrängens der Hydrolyse anorganischer Salze mag erstens daran erinnert werden, dass zum Beispiel Borsäure sich als einbasische Säure titrieren lässt in Gegenwart von

[1]) Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren. Ber. d. d. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 400 (1903).

Glyzerin[1]), und weiter, dass nach Ley[2]) bei Schwermetallsalzen, die, wie Quecksilberchlorid oder Bleichlorid, mässig hydrolysiert sind, die saure Reaktion durch Zusatz von (gleichionigen) Neutralsalzen (wie Chlornatrium) aufgehoben werden kann. Zu bemerken ist weiter auch, dass unter den Schwermetallsalzen diejenigen von Kadmium und Mangan nur äusserst schwach hydrolysiert sind.[3]) — Bei dieser Gelegenheit möchte ich jedoch auf diese Fragen nicht näher eingehen.

Andererseits aber sind die Alkalimetalle und die meisten anderen, stark positiven Metalle nicht genügend luftbeständig, um sich als Titersubstanzen zu eignen. Doch hat es nicht an Vorschlägen gefehlt, sogar metallisches Natrium für Titerzwecke zu verwenden[4]), aber dieselben scheinen keinen weiteren Erfolg gehabt zu haben. Unter den Metallen, deren Salze neutral reagieren, gibt es jedoch wenigstens eins, welches für ein genaues Abwägen die mehr als nötige Luftbeständigkeit besitzt, und dieses ist das Magnesium. Daneben wäre zu untersuchen, ob sich nicht metallisches Kalzium, das jetzt leicht zu haben ist, vielleicht auch genau abwägen liesse. — Für die Titerstellung von Schwefelsäure könnte man auch Thallium versuchen, welches dagegen für Chlorwasserstoffsäure nicht passt, wegen der Schwerlöslichkeit seines Chlorids.

Gelegentlich der Titerstellung einer Schwefelsäure, die bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwendet werden sollte, nahm ich mir daher vor, die Brauchbarkeit des Magnesiums für diesen Zweck etwas näher zu prüfen, und will hiermit die erhaltenen, nicht ungünstigen Resultate, nebst einigen entsprechenden Versuchen mit Chlorwasserstoffsäure mitteilen.

1. Titerstellung von Schwefelsäure.

Durch ausführliche Arbeiten von Sörensen[5]) und von Lunge[6]) darf es als festgelegt betrachtet werden, dass wir sowohl in dem von

[1]) Siehe diese Zeitschrift **42**, 119 (1903). — Wahrscheinlich entsteht beim Glyzerinzusatz eine komplexe Glyzerinborsäure. Vergleiche Magnanini, Zeitschrift f. physikal. Chemie **6**, 58 (1890); **9**, 230 (1892); **11**, 125, 281 (1893).

[2]) Ley, Über die hydrolytische Dissoziation. Ber. d. d. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**. 2192 (1897).

[3]) Kullgren, Om metallsalters hydrolys. Akademisk athandling. Upsala 1904, S. 90 u. f.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **12**, 89 (1873); **32**, 422 (1893); **33**, 597 (1894).

[5]) Siehe diese Zeitschr. **36**, 639 (1897); **48**, 333, 512 (1903); **44**, 156 (1905).

[6]) Ber. d. V. intern. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin 1903, Bd. 4, S. 957 siehe auch diese Zeitschr. **45**. 522.

Sörensen vorgeschlagenen Natriumoxalate wie in dem seit Gay-Lussac benutzten Natriumkarbonate azidimetrische Titersubstanzen besitzen, die allen Ansprüchen an Genauigkeit genügen. Dieselben Substanzen werden daher mit Recht als die zuverlässigsten »Urtitersubstanzen« bezeichnet und eignen sich deshalb vorzüglich zur Prüfung von anderen azidimetrischen Titersubstanzen. Zwar könnte man jetzt vielleicht meinen, dass nach solchen »anderen« Titersubstanzen neben diesen überhaupt kein Bedürfnis vorliege. Es dürfte aber doch zugegeben werden müssen, dass ausser den genannten beiden eigentlichen Urtitersubstanzen [1]) noch andere und zwar bequemere Titersubstanzen »in täglicher Laboratoriumspraxis« von Nutzen sein können. Und eben von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die folgenden Versuche mit Magnesium vorgenommen. Dass hierbei zu Vergleichsmethoden gerade die genannten gewählt worden sind, ist nach dem Gesagten selbstverständlich.

Von Natriumkarbonat ist bei diesen Versuchen eine Probe verwendet worden, die ich Herrn R. Mauzelius verdanke, und welche von ihm eben für Titerzwecke aufs sorgfältigste gereinigt worden ist. Vor jedem Abwägen wurde eine abgepasste Menge des Salzes in einem Platintiegel über einem Kranzbrenner etwa eine Stunde erhitzt. Der Brenner wurde hierbei so eingestellt, dass ein Thermometer, dessen Kugel sich direkt im Salze befand, etwa 270° zeigte. Der Tiegel war mit einem nicht völlig schliessenden, durchbohrten Deckel bedeckt. Durch einen Asbestschirm, welcher den oberen Rand des Tiegels umgab, wurden die Flammengase vom Inhalt des Tiegels abgelenkt. Während der Erhitzung wurde das Salz mittels eines Platindrahtes einigemal umgerührt.

Von Natriumoxalat ist eine Probe von Kahlbaum, Berlin, verwendet worden. Dieselbe war nach Sörensen's Vorschrift dargestellt und zeigte, bei 100° getrocknet, keinen messbaren Gehalt an hygroskopischem Wasser. Die Zersetzung des Salzes vor dem Titrieren geschah nach Sörensen's Vorschrift über Spiritusrundbrenner.

Das verwendete Magnesium war das gewöhnliche, bandförmige Metall des Handels, welches in Rollen von zirka 30 *g* zu haben ist.

[1]) Siehe Sörensen, Zur Frage über einheitliche Titersubstanzen (Urtitersubstanzen). Diese Zeitschr. **44**, 142 (1905).

Dasselbe wird jetzt bekanntlich wegen seiner Reinheit [1]) in der chemischen Analyse mehrfach als Reduktionsmittel verwendet, zum Beispiel um bei Kalibestimmungen Kaliumplatinchlorid zu Platin zu reduzieren.

Bezüglich der Reinheit des von mir verwendeten Magnesiums habe ich darin Kalzium, Eisen, Kieselsäure oder Schwefelsäure nicht finden können. Zweifelhaft ist die Gegenwart von Aluminium und Kupfer. Chlor fand sich spurenweise in kaum bestimmbarer Menge, es sei denn, dass man für eine Chlorbestimmung eine ganze Rolle verwendete. Selbstverständlich ist es keine leichte Sache, die vollständige Reinheit eines Metalles durch direkte Prüfung darzulegen, was ja bei einer Titersubstanz unbestreitbar eine schwache Seite ist. Bis auf weiteres dürfte es daher anzuraten sein, bei Verwendung von Magnesium als Titersubstanz für Säuren, den Wirkungswert des vorhandenen Metalls durch Vergleich mit einer oder beiden der zwei oben genannten Urtitersubstanzen festzustellen. Anzustreben ist, dass für Titerzwecke besonders gut gereinigte Präparate des Magnesiummetalls dargestellt werden. Und wenn es gelänge, völlig reines Magnesiummetall darzustellen, scheint es sogar nicht ausgeschlossen, dass man solches für die Kontrollierung des Atomgewichtes dieses Elementes verwenden könnte.

Ehe ich auf meine Titrationsversuche näher eingehe, mögen die Vorteile, respektive Nachteile des Magnesiumverfahrens ein wenig erörtert werden.

Das sehr niedrige Äquivalentgewicht des Magnesiums macht es notwendig, bei der Titerstellung von sehr verdünnten Säuren ($^1/_{10}$ bis $^1/_5$-normal) durch Magnesium, 100 *cc* oder mehr von der Säure zu verwenden, damit die Wägefehler beim Abwägen des Metalles die Resultate nicht allzu sehr beeinflussen. 100 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Säure entsprechen nämlich nur 0,1218 *g* Magnesium. Bei konzentrierteren Säuren, wie $^1/_2$- oder $^1/_1$-normal, wird diese Fehlerquelle dagegen irrelevant, und man kann sich dann mit 25 oder 50 *cc* der Säure begnügen. Der fragliche Nachteil wird übrigens teilweise dadurch kompensiert, dass das Abwägen des Magnesiumbandes leicht mit grösserer Genauigkeit geschehen kann als dasjenige irgend welcher pulverförmigen Substanz. Da das Metallband nicht hygroskopisch ist, kann das Abwägen

[1]) Das technisch dargestellte Magnesium wird (nach Dammer, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. 2, S. 410) durch Destillieren gereinigt.

ohne Bedenken direkt auf der Wagschale, also ohne Tara, vorgenommen werden, so dass eine etwaige Hygroskopizität von Wägeröhrchen. Korkstopfen und dergleichen, wie auch unvermeidliche Wägefehler beim Zurückwägen der Tara ausgeschaltet sind. Auch ist hierbei die äusserst geringe Belastung der Wage günstig für die Empfindlichkeit derselben. Aber notwendig ist ja bei diesem Abwägen, dass man sich jedesmal von der richtigen Tarierung der unbelasteten Wage vergewissert. Auf einer Wage, die bei gewöhnlicher Belastung einen deutlichen Ausschlag für 0,1 *mg* gibt, dürfte der Fehler beim Abwägen des Magnesiums kaum 0,05 und jedenfalls nicht 0,1 *mg* übersteigen brauchen. Dazu kommt, dass das Abwägen von mehreren Proben sehr schnell geschehen kann, weil es bei der Bandform der Substanz sehr leicht ist, abgepasste Stückchen von annähernd gleichem Gewichte im Vorrat zu haben.

Ein sehr grosser Vorteil bei Verwendung von Magnesium ist es, dass die Substanz nach Abputzen mit Schmirgelpapier, bis dieselbe völlig blank und fleckenlos ist, ohne weitere Vorbereitung zur Verwendung fertig ist, während dagegen das Natriumkarbonat innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, die nicht ohne weiteres innezuhalten sind, getrocknet, und das Natriumoxalat nach besonderen Anordnungen (Spiritusrundbrenner) geglüht werden müssen. Alles in allem braucht man auf zwei Bestimmungen mit Magnesium etwa nicht mehr Zeit und Arbeit zu verwenden, wie auf eine mit Natriumkarbonat, respektive -oxalat.

Die grosse Luftbeständigkeit des Magnesiums geht aus folgendem Versuche hervor: Ein blank geputztes Stück Magnesiumband, von 50 *cm* Länge, wog 0,3214 *g*. Nach 20 Tagen Liegens im Gehäuse der Wage war das Gewicht nicht merkbar verändert. Erst nach 40 Tagen zeigte sich eine Gewichtsvermehrung von 0,1 *mg*, die nach weiteren 55 Tagen auf 0,4 *mg* gestiegen war. Dabei hatte der Glanz des Metalles merkbar abgenommen.

Eine notwendige Voraussetzung für die Verwendbarkeit des Magnesiums für azidimetrische Titrierung ist natürlich eine genau neutrale Reaktion der betreffenden Salze. Was denn das Sulfat und den Chlorid anbelangt, ist deren neutrale Reaktion, soweit ich weiss, niemals bestritten worden; und die Bestimmung der Hydrolyse derselben haben sehr niedrige Werte ergeben. So führt zum Beispiel Ley an, dass die Magnesiumsalze keine Spur von Hydrolyse zeigen, sondern

sich bei Rohrzuckerinversion als wirkliche Neutralsalze verhalten und vollständig neutrale Reaktion zeigen. Und Kullgren[1]), der die Hydrolyse des Magnesiumchlorids bei 100° durch Rohrzuckerinversion bestimmt hat, kommt zu folgendem niedrigen Betrag für eine $^1/_8$-normale (äqu.) Lösung:

Hydrolyse in Prozenten . . . . 0,00266.

Wenn man bedenkt, dass die Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel niedriger sein muss als bei 100°, und dass nach Ley die kleinste Menge Wasserstoffionen, die mit Lackmus wahrnehmbar sind, zirka 2.5×10^{-5} pro Liter beträgt, während die genannte, von Kullgren bei 100° bestimmte Hydrolyse nur zirka $3{,}4 \times 10^{-6}$ entspricht, so dürfte die Neutralität der betreffenden Magnesiumsalze genügend dargetan sein. Übrigens habe ich mich davon überzeugt, dass kohlensäurefreie Lösungen von kristallisiertem Magnesiumchlorid, respektive -sulfat mit Phenolphtaleïn und einem Tropfen der zu meinen Titrierungen verwendeten Barytlauge deutliche Rotfärbung geben.

Die geringe Löslichkeit des Magnesiumhydrats[2]) bedingt indessen einige Vorsicht bei Titration von sauren Lösungen, die Magnesiumsalze enthalten, damit der Alkaliverbrauch nicht zu hoch ausfalle. Wenn man nämlich gegen Ende der Titration die alkalische Titerflüssigkeit allzu schnell zutropfen lässt, so kann es sich bisweilen ereignen, dass man die erste Rotfärbung[3]) erst dann bemerkt, wenn schon ein nicht zu vernachlässigender Überschuss an Alkali zugesetzt worden ist. Dieser Fehler macht sich ja doch bald durch »Nachröten« der Flüssigkeit erkenntlich, das heisst die erste, schwach rötliche Färbung wird nach einigen Minuten bedeutend stärker, je nachdem die erst ausgefallenen Spuren von Magnesiumhydrat (respektive basischen Magnesiumchloriden) in Lösung gelangen. Durch Zurücktitrieren mittels Säure, bis die Lösung nach 5 Minuten nur noch eine eben bemerkbare Rotfärbung zeigt, lassen sich solche Übertitrierungen

---

[1]) l. c. S. 70 und 90.

[2]) Neuere Untersuchungen von Dupré jun. und Bialas (Chem. Zentralbl. 1903, I, S. 497, nach Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 54) nach der Kohlrauschschen Telephonmethode haben für MgO bei 18° eine Löslichkeit von nur 1 + rund 172,000 gegeben, also wesentlich kleiner als nach älteren Bestimmungen: 1 + rund 55,000. (Siehe Fresenius, Anleit. zur quant. chem. Analyse. 6. Aufl. II, 806.)

[3]) Bei allen folgenden Titrierungen ist immer Phenolphtaleïn als Indikator verwandt worden.

leicht korrigieren. Übrigens gelingt auch das direkte Titrieren, wenn man nur die letzten erforderlichen Tropfen von Alkali recht langsam und unter gutem Umschwenken zufügt. Immerhin ist zuletzt zu prüfen, ob die Rotfärbung durch eine Spur der Säure dauernd verschwindet.

Bei den unten angeführten Titrationen zeigte sich eigentlich nur bei den Versuchen mit Chlorwasserstoffsäure die Gefahr für Übertitrierung, sei es, dass in der Schwefelsäure das Ausfallen von Baryumsulfat eine bessere Zerteilung des Magnesiumhydrats herbeiführte, sei es, dass Magnesiumsulfat weniger als -chlorid zur Bildung von basischem Salze neigt.

Ausführung der Versuche.

Die abgewogenen und wie oben angegeben getrockneten, respektive geglühten Mengen an Natriumkarbonat, respektive Natriumoxalat wurden in lauwarmem Wasser (etwa 100 *cc*) gelöst. Nach Zusatz von 50 *cc* [1]) der Schwefelsäure, Austreiben der Kohlensäure durch Kochen, Abkühlung und Zusatz von Phenolphtaleïn wurde mit Barytlauge zurücktitriert. Es entsprachen bei den verschiedenen Versuchen 25,10 bis 25,15 *cc* Barytlauge 25,00 *cc* Schwefelsäure.

Bei den Versuchen mit Magnesium wurden vom blank geputzten Metallbande Stücke von 20 bis 22 *cm* Länge (0,13 bis 0,14 *g* entsprechend) sehr genau abgewogen [2]) und in die abgemessene Säure eingebracht. Die Säure befindet sich zweckmäfsig in einem Becherkolben oder in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem Uhrglase bedeckt wird. Sobald die erste lebhafte Gasentwickelung etwas nachlässt, wird der Kolben auf das Wasserbad gestellt, wodurch sich die Auflösung in ein bis zwei Stunden vollzieht, wenn man nicht so viel Magnesium genommen hat, dass wesentlich mehr als $^9/_{10}$ der Säure gesättigt werden. Zuletzt wird einige Minuten gekocht, wobei genau aufzupassen ist, ob etwa noch ungelöste Metallflitterchen, an den Reihen von Gasbläschen kenntlich, sich in der Flüssigkeit finden. Ist das der Fall, so muss natürlich die Erhitzung fortgesetzt werden. Nach dem Abkühlen wurde mit Barytlauge zurücktitriert.

---

[1]) Alle Abmessungen der Schwefelsäure geschahen bei 15° C., mit einer und derselben automatischen Pipette (nach Knudsen).

[2]) Es ist vielleicht zweckmäfsig, das abgeputzte Magnesiumband vor dem Abwägen einige Stunden im Exsikkator liegen zu lassen.

Das Resultat der Titrationen ist in folgender Tabelle I zusammengestellt. Wegen der beabsichtigten Verwendung der Säure sind die Resultate als Gramme Stickstoff gegen 25 *cc* Schwefelsäure berechnet worden.

Tabelle 1.

25 *cc* Schwefelsäure entsprechen Stickstoff in Grammen, nach Titerstellung mittels:

No.	Magnesiums	Natriumkarbonats	Natriumoxalats
1	0,08189	0,08191	0,08201
2	0,08193	0,08197	0,08195
3	0,08194	—	0,08205
4	0,08184	—	—
5	0,08206	—	—
6	0,08193	—	—
Mittel:	0,08193	0,08194	0,08200

2. Titerstellung von Chlorwasserstoffsäure.

Bei den guten Resultaten, welche somit bei der Titerstellung von Schwefelsäure durch metallisches Magnesium erhalten wurden, schien es kaum nötig, diese Versuche mit Chlorwasserstoffsäure zu wiederholen, nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass eine Lösung von kristallisiertem Magnesiumchlorid durch eine Spur von Baryumhydrat deutlich alkalische Reaktion annimmt. Indessen gab die erste Versuchsreihe mit Chlorwasserstoffsäure, welche ich trotzdem ausführte, keine so gut übereinstimmenden Resultate, wie sie nach den Versuchen mit Schwefelsäure zu erwarten waren.

Die Abweichungen vom Mittel waren zwar im allgemeinen nicht viel grösser als man sie mit Lunge, Wagner und anderen als »zulässige Fehler bei einer gewöhnlichen Titrierung« [1]) bezeichnen kann, das heisst zirka 1 bis 2 pro Mille. Weil aber die grösseren Abweichungen ziemlich vereinzelt auftraten und sich mehr bei den Titerstellungen durch Natriumoxalat und Soda als bei den Magnesiumversuchen zeigten, war es wahrscheinlich, dass sie durch einen oder den anderen »Zufall« veranlasst waren. Und es gelang mir auch die Ursachen aufzuklären. Am leichtesten geschah dies bei den Versuchen, die ein zu niedriges Äquivalentvolumen (oder eine zu hohe Konzentration) der Säure ergeben

[1]) Vergl. Sörensen, diese Zeitschrift **44**, 146 (1905).

hatten. Bei diesen war offenbar das Wegkochen der Kohlensäure vor dem Titrieren nicht kräftig genug geschehen. Ich hatte nämlich, um nicht Verluste an Chlorwasserstoffsäure befürchten zu müssen, die Flüssigkeit nur 5 bis 10 Minuten und zwar nur gelinde gekocht. Dass dies nicht ausreicht, konnte bei einem der Versuche mit Natriumoxalat direkt nachgewiesen werden. Dieser Versuch hatte das im Vergleich mit allen anderen Bestimmungen allzu niedrige Äquivalentvolumen 9,923 ergeben, während die nächst höhere Bestimmung bei 9,950 und die meisten übrigen zwischen 9,970 und 9,980 lagen. Durch Zusatz von 1 *cc* Säure, nochmaliges Auskochen und Zurücktitrieren erhöhte sich die Zahl des Äquivalentvolumens auf 9,985. Dass also mangelhaftes Auskochen der Kohlensäure die Erklärung der allzu niedrigen Werte war, erhellte auch dadurch, dass die Bestimmungen durch Magnesium, bei denen ja diese Fehlerquelle nicht vorhanden ist, kein niedrigeres Äquivalentvolumen als 9,971 ergeben hatten. Besondere Versuche zeigten dann, dass ein ziemlich lebhaftes Kochen während 15 Minuten genügte, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben.

Andererseits aber stiegen die bei einigen Titerstellungen erhaltenen und offenbar zu hohen Äquivalentvolumina höchstens zu 10,00. Solche Resultate wurden sowohl mit Soda und Natriumoxalat als mit Magnesium erhalten. Diese Bestimmungen verhielten sich also, als ob während der einen oder anderen Manipulation entweder Chlorwasserstoffsäure verdampft oder auch Alkali von unbefugter Seite hinzugekommen war. In der Tat zeigte sich einer der bei den Titrierungen verwendeten Becherkolben als der eigentliche Schuldige. Als ich nämlich, um die Resistenz der sämtlichen bei meinen Titrierungen verwendeten Kolben No. I—V gegen Wasser kennen zu lernen, in denselben 200 *cc* destilliertes Wasser, mit ein paar Tropfen Phenolphtaleïnlösung, während 15 Minuten in lebhaftem Kochen erhielt und dann mit $^1/_{10}$-Normal-Säure zurücktitrierte, wurden folgende Resultate erhalten:

No. der Kolben	Färbung der Flüssigkeit Warm	Kalt	*cc* $^n/_{10}$-HCl zur Neutralisierung
I	Keine	Deutlich	0,02
II	Deutlich	Stark	0,09
III	Ganz schwach	Deutlich	—
IV	Keine	Ganz schwach	—
V	Stark	Sehr stark	0,23
10	Schwach	Ziemlich stark	0,04
11	Stark	Sehr stark	0,29

Gemäfs der Erfahrung von Reinitzer zeigte sich also das Phenolphtaleïn ein wenig mehr alkalienempfindlich bei gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme. Die Versuche zeigen weiter, dass der Kolben No. V beim Kochen von Lösungen, die titriert werden sollen, erheblich fehlerhafte Resultate geben muss, und dass auch Kolben II nicht genügend resistent ist, während No. I, III und IV gut brauchbar sind. Die zwei neuen, nicht früher gebrauchten Kolben No. 10 und 11 der Tabelle, verhielten sich ganz verschieden: ersterer war recht resistent, letzterer hatte viel Alkali abgegeben.

Es wurden dann weiter einige neuen Kolben aus Jenaer Glas (Erlenmeyerform, Inhalt 300 *cc*) in derselben Weise geprüft:

No. der Kolben	Färbung der Flüssigkeit Warm	Kalt	*cc* $^n/_{10}$-HCl zur Neutralisierung
1	Keine?	Ziemlich stark	0,05
2	Äusserst schwach	« «	0,04
3	Schwach	« «	0,05
4	Zweifelhaft	Deutlich	0,03
5	«	«	0,02
6	Keine?	«	0,02

Um eine etwaige Verbesserung der Kolben durch das erste Auskochen zu konstatieren, wurden dieselben noch einmal ausgekocht und mit folgendem Resultat:

No. der Kolben	Färbung der Flüssigkeit Warm	Kalt	*cc* $^n/_{10}$-HCl zur Neutralisierung
1	Kaum merkbar	Ziemlich stark	0,03
2	Keine	Deutlich	0,02
3	«	«	0,02
4	«	«	0,02
5	«	«	0,02
6	«	«	0,02

Eine Vermehrung der Resistenz war also bei einigen der Kolben bemerkbar, und überhaupt waren die einmal ausgekochten Jenaer Kolben gut resistent, obgleich sogar bei ihnen eine, wenn auch minimale, Alkaliabgabe deutlich zu erkennen war.

Um bei Titerstellung von Chlorwasserstoffsäure durch Soda, Natriumoxalat, respektive Magnesiummetall besser übereinstimmende Resultate zu erzielen, war also folgendes zu beobachten:

1. Das Austreiben der Kohlensäure muss durch wenigstens $^1/_4$-stündliches, nicht allzu gelindes Kochen geschehen.

2. Zum Kochen der Flüssigkeit darf man nur solche Kolben verwenden, deren Resistenz gegen kochendes Wasser besonders geprüft worden ist. Kolben aus Jenaer-Glas eignen sich, wie es scheint, im allgemeinen gut dazu.

Bei Innehaltung dieser Maßnahmen verschwanden, wie aus folgender Tabelle 2 hervorgeht, alle grösseren Differenzen zwischen den Titerstellungen mittels der genannten drei Substanzen.

Ausführung der Versuche.

Das Abmessen der etwa $^1/_{10}$-normalen Chlorwasserstoffsäure geschah immer bei 15° C. mit einer und derselben Pipette.[1]) Beim Magnesium zeigte es sich unpraktisch, mehr als etwa $^9/_{10}$ der zur vollständigen Neutralisation nötigen Metallmenge zu verwenden, weil sonst die Auflösung der letzten Metallspuren allzu langsam vor sich ging (bei Titration von konzentrierteren Säuren kann man sich der vollständigen Neutralisation mehr nähern). 17 *cm* des verwendeten Metallbandes, die etwa 0,11 *g* wogen, waren also eine angemessene Menge. Dieselbe löste sich auf dem Wasserbade binnen etwa 1 bis 2 Stunden. Zuletzt wurde auch hier zirka 5 Minuten gekocht, um die vollständige Auflösung des Metalles zu kontrollieren. Beim Zurücktitrieren mit Barytlauge (von der 44,28 *cc* 100 *cc* HCl entsprachen) war es aus den früher erwähnten Gründen (siehe Seite 86) wichtig, die letzten Tropfen der Lauge sehr langsam und unter gutem Umschwenken zuzufügen, oder, falls die Flüssigkeit merklich nachrötete, mit Chlorwasserstoffsäure zurückzutitrieren.

Die erhaltenen Resultate, auf Äquivalentvolumen[2]) umgerechnet, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

[1]) Zu jeder Titrierung wurden 100 *cc* Säure verwendet.

[2]) Vergl. E. Petersen, Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maßanalyse; diese Zeitschrift **45**, 14 (1906).

Tabelle 2.

Äquivalentvolumen (im Liter) der Chlorwasserstoffsäure nach Titerstellung durch:

No.	Magnesium	Natriumkarbonat	Natriumoxalat
1	9,969 [1])	9,978	9,975 [1])
2	9,968 [1])	9,974	9,975 [1])
3	9,965 [2])	9,978 [1])	9,971 [2])
4	9,962 [2])	9,978 [2])	—
5	9,957 [2])	—	—
Mittel	9,964	9,977	9,974

Die Bestimmungen mittels Natriumkarbonats und -oxalats zeigen also eine vorzügliche Übereinstimmung. Als wahrscheinlichstes Mittel derselben möchte **9,975** anzunehmen sein. Dass hiervon die Bestimmungen mittels metallischem Magnesiums im Mittel 0,011 oder 1,1 pro Mille niedriger ausgefallen sind, findet seine genügende Erklärung in der nicht ganz vollständigen Reinheit des verwendeten Metalles. Es übersteigt aber diese Differenz ja nicht die zulässigen Fehlergrenzen, und wahrscheinlich wäre sie noch ein wenig kleiner ausgefallen, wenn sämtliche Bestimmungen in Jenaer Kolben ausgeführt worden wären.

Zusammenfassung.

1. Die Titerstellung von Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure durch Natriumkarbonat (bei 270° getrocknet) und durch Natriumoxalat (nach Sörensen über Spiritusrundbrenner geglüht) haben sehr genau übereinstimmende Resultate gegeben.

2. Die Titerstellung von denselben Säuren durch metallisches Magnesium haben Resultate ergeben, die mit den eben genannten innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen übereinstimmen. Dabei ist die Verwendung von Magnesium wesentlich bequemer und verdient daher allgemeiner geprüft zu werden, besonders hinsichtlich der Reinheit der verschiedenen, im Handel vorkommenden Arten von metallischem Magnesium. Weil diese Reinheit nur schwer direkt nachzuweisen ist, sind vergleichende Prüfungen mittels Natriumkarbonats, beziehungsweise

[1]) Nach Kochen in kontrollierten Kolben aus gewöhnlichem Glas.
[2]) „ „ „ „ „ „ Jenaer Glas.

-oxalats anzuraten, um den Wirkungswert eines jeden, zur Titerstellung bestimmten Vorrats von Magnesiumband zu kontrollieren.

3. Weitere Untersuchungen über die Reinheit des käuflichen Magnesiums (in der Form von Band, Draht etc.) sind wünschenswert. Es ist dabei unter anderem auch auf einen etwaigen Gehalt an Oxyd und Nitrid besonders Rücksicht zu nehmen.

4. Bei dem niedrigen Äquivalentgewicht des Magnesiums, ist das Abwägen des Metalles mit grösstmöglicher Genauigkeit vorzunehmen, besonders wenn die zu bestimmende Säure nicht konzentrierter ist als $^1/_{10}$-normal. In diesem Falle sind für jede Bestimmung nicht weniger als 100 *cc* Säure zu verwenden, damit die abzuwägende Menge des Metalles nicht allzu klein sei.

5. Bei Titrierung von sauren Flüssigkeiten, die Magnesiumsalze enthalten, ist auf das früher (Seite 86) Gesagte Rücksicht zu nehmen.

6. Bei allen genauen alkali-, respektive azidimetrischen Titrierungen dürfen zum Kochen der zu titrierenden Flüssigkeiten nur solche Glasgefässe verwendet werden, deren Resistenz gegen kochendes Wasser direkt geprüft worden ist.

Ultuna bei Upsala, Juni 1906.

Die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff.

Von

W. Funk.

(Aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. Bergakademie Freiberg.)

Allgemeiner Teil.

Wohl selten hat eine analytische Methode soviel Abänderungen erfahren, als die Trennung des Zinks durch Schwefelwasserstoff von Nickel, Eisen etc. Es sind im Laufe der Zeit eine ganze Anzahl von Säuren, besonders organischer, vorgeschlagen worden, bei deren Gegenwart die Trennung besonders gut gelingen sollte, ein Zeichen dafür, dass man mit den beiden ältesten dieser Verfahren, der Fällung des Zinks aus fast neutraler Lösung nach Smith und Brunner[1]) und der Fällung

[1]) Dingler's polyt. Journ. **150**, 369 (1858). Fresenius, Quant. Anal. I, S. 579.

aus essigsaurer Lösung, nicht immer die besten Erfahrungen gemacht zu haben schien. Viele dieser Verfahren bieten keine Vorteile; bei manchen wird vielmehr ein Zinksulfid gefällt, das wie das mit Schwefelammonium erhaltene schlecht filtrierbar ist, so zum Beispiel, nach De Koninck-Meineke[1]), in zitronensaurer Lösung, oder die Methoden haben andere Nachteile, wie die Fällung in bernsteinsaurer Lösung[2]), bei der fremde indifferente Salze nicht vorhanden sein dürfen. Häufig wird angegeben, dass, wenn das Schwefelzink unrein fiel, das Verfahren nach Auflösen des Niederschlags wiederholt werden müsse.

Das Prinzip der Trennung ist bei allen Methoden das gleiche. Es handelt sich einerseits darum, dass das Zink quantitativ abgeschieden, andererseits das noch vorhandene Metall quantitativ in Lösung gehalten wird. Nun erweist sich zwar für die erste Forderung nach Ostwald[3]) »die alte Praxis als völlig zweckentsprechend, die Fällung des Zinks bei Gegenwart eines Überschusses von Natriumazetat (in essigsaurer Lösung) zu bewerkstelligen«, es leuchtet aber auch umgekehrt ein, dass die Gefahr des Mitfallens fremder Metallsulfide um so grösser wird, je weniger freie Säure in der Lösung vorhanden ist, beziehungsweise je mehr ihre Wirkung durch Zusatz ihres neutralen Alkalisalzes abgeschwächt wird. Hinsichtlich dieses zweiten Punktes sind die Angaben der Literatur sehr schwankend und mangelhaft. Als dritte Forderung kommt endlich bei der Schwefelzinkfällung die Beschaffenheit des Niederschlags in Betracht, der möglichst körnig, dicht und leicht absetzbar, gut zu filtrieren und auszuwaschen, aber nicht voluminös und schleimig sein soll.

Wie schon hervorgehoben, hat man, mit wenigen Ausnahmen, die bei Benutzung einer Methode der Zinktrennung erhaltenen schlechten Resultate immer nur dadurch zu verbessern gesucht, dass man die Anwendung einer anderen Säure, beziehungsweise deren Salzes bei der Zinkfällung vorschlug, ohne auf die wahren Ursachen der Misserfolge der ersteren Methode einzugehen. — Zur endgiltigen Klarlegung der bei dieser Art der Zinktrennung in Frage kommenden Verhältnisse habe ich die wohl auch heute noch am meisten angewandten dieser Methoden, nämlich die Fällung in fast neutraler, in essigsaurer und in ameisensaurer Lösung, wiederholt, ausserdem auch die »Aussalzmethode« von

[1]) Mineralanalyse I, 602.
[2]) Alt u. Schulze, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3259 (1889).
[3]) Analyt. Chemie, 3. Aufl., S. 149.

Treadwell[1]) deren Anwendung in manchen Fällen von Vorteil ist. Es handelte sich dabei vor allem um die Frage, ob es, stets unter der Bedingung der quantitativen Fällung des Zinks, möglich ist, beliebige Mengen dieses Metalls von beliebigen Mengen Nickel etc. zu trennen.

Besonderer Teil.

Die Fällung des Zinks in fast neutraler Lösung.

Diese alte, auch von Klaye und Deus[2]) empfohlene Methode dient nach De Koninck-Meineke[3]) zweckmäfsig nur zur Trennung des Zinks von geringen Mengen Nickel etc. Sie gibt schwankende Resultate, nach Treadwell (a. a. O.), weil es schwierig ist, die Menge des Alkaliazetates richtig zu bemessen, welche zur Neutralisation der bei der Fällung frei werdenden Mineralsäure erforderlich ist. Um zu ermitteln, ob die Methode wenigstens in dem angegebenen Falle, d. h. bei im Verhältnis grossen Zinkmengen, zuverlässige Resultate gibt, wurden reine Chloridlösungen der Metalle von verschiedenen Volumen mit 0,05—0,14 *g* Zink und $^1/_7$—$^1/_{10}$ so grossen Mengen Nickel etc., auf die von Klaye und Deus vorgeschriebene Weise mit Schwefelwasserstoff und Natriumazetatlösung behandelt. Schon bei einem Zusatz von 1—2 Tropfen der letzteren, mehr als in anderen Fällen bildeten sich in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit dunkle Wölkchen des anderen Schwefelmetalls.

Oettel[4]), welcher das gleiche beobachtete, empfiehlt zwar, das Natriumazetat direkt nach dem Neutralisieren, vor dem Einleiten des Gases, zuzusetzen, aber, gemäfs den sich abspielenden Reaktionen, muss die nachteilige Wirkung dieselbe bleiben, auch wenn das Schwefelzink nach der Fällung weiss aussieht. Die mitgefallenen Mengen des anderen Sulfides sind dann nur im Augenblicke des Ausfallens sichtbar, färben aber nach dem Absitzen den Niederschlag nicht und können vernachlässigt werden. Wenn man nun aber beim Sichtbarwerden des ersten dunklen Wölkchens in der Lösung mit dem Natriumazetatzusatz aufhörte, so ergab sich dann häufig bei der Prüfung des Filtrates, dass noch geringe Mengen Zink in Lösung geblieben waren. Der Beginn der

---

[1]) Zeit-chrift f. anorg. Chemie **26**, 104.
[2]) Diese Zeitschrift **10**, 200 (1871); Fresenius a. a. O., I, S. 579.
[3]) a. a. O., I, 601.
[4]) Diese Zeitschrift **27**, 16 (1888).

Abscheidung des anderen Metallsulfides ist also noch kein sicheres Kennzeichen für die quantitative Ausfällung des Zinks; vielmehr fallen beide Sulfide bei der geringen Säurekonzentration der Lösung in geringem Umfange neben einander aus. — Am besten gelingt auf diesem Wege noch die Trennung des Zinks von Mangan, bis zu gleichen Mengen beider Metalle.

Bei Anwendung dieser Methode darf man also nie unterlassen, das Filtrat vom Zinksulfid nach dem Konzentrieren nochmals auf Zink zu prüfen. — Die Zinksulfidniederschläge waren meist dicht und gut filtrierbar, wurden aber oft beim Trocknen auf dem Filter hornartig, so dass sie sich nur schwer von letzterem entfernen liessen.[1])

Die Fällung des Zinks in essigsaurer Lösung.

Diese Methode ist vielfach empfohlen worden, von Fresenius[2]) zur Trennung des Zinks von Mangan und Aluminium, von Rose-Finkener[3]) auch für Nickel, Kobalt und Eisen. Baubigny[4]) gibt sogar ganz spezielle Vorschriften für die Trennung des Zinks von Nickel, hält aber die Methode nur bei Gegenwart geringer Mengen Kobalt und Eisen für anwendbar. Rosenheim und Huldschinsky[5]) erhielten bei der Trennung des Zinks von Kobalt in essigsaurer Lösung ebenfalls nur bis 0,5—1 % genaue Resultate; sie mussten sogar zur Erreichung dieser Genauigkeit das Verfahren wiederholen. Zur Erzielung guter Trennungsresultate kommt es nach Baubigny vor allem auf die richtige Säurekonzentration der Lösung und das Verhältnis der freien Essigsäure zum Nickel etc. an, und zwar soll dies Verhältnis wachsen, je mehr die Lösung Nickel im Verhältnis zum Zink enthält; dabei fällte er das Zinksulfid bei Gegenwart von Ammoniumazetat, geht aber auf einen eventuellen Einfluss des letzteren nicht ein.

Gerade dieser ist aber nach meinen Versuchen wesentlich, einmal sowohl in bezug auf die quantitative Abscheidung und die Beschaffenheit des Zinksulfides, als auch auf das Mitfallen der übrigen Metallsulfide. Je grösser die vorhandene Menge Natriumazetat bei der Fällung war,

---

[1]) Vergl. auch Hampe, Chemiker-Zeitung **9**, 547 (1885).
[2]) a. a. O., I, S. 578.
[3]) Analytische Chemie *I*, S. 118, 143.
[4]) Comptes rendus **108**, 236, 450.
[5]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **32**, 84.

um so sicherer fiel natürlich alles Schwefelzink aus, um so schleimiger waren aber die erhaltenen Niederschläge und um so stärker verunreinigt durch fremde Metallsulfide. Diesen Übelständen lässt sich auch durch stärkere Verdünnung, Zusatz von mehr Essigsäure und Fällung bei gewöhnlicher Temperatur (anstatt bei 50°) nicht abhelfen. Die Farbe des Schwefelzinks war bei der Fällung zuerst fast oder gänzlich weiss, und erst allmählich mengte sich anderes Sulfid bei, so dass sich nach dem Absitzen nach oben zu dunklere Schichten im Niederschlage zeigten. Für den Fall der Eisen-Zinktrennung hebt Rose-Finkener (a. a. O.) einen Einfluss der Dauer des Stehenlassens der Lösung mit dem Niederschlag nach der Fällung hervor, und zwar soll graues, unreines Schwefelzink wieder rein weiss und eisenfrei werden. Das habe ich bei meinen Versuchen nie beobachten können. Die Trennung des Zinks von Mangan gelang bis zur gleichen Menge des letzteren, wobei man sich durch die rein weisse Farbe des Niederschlags nicht betreffs eines Mangangehaltes täuschen lassen darf. Bei Anwesenheit der übrigen Metalle gelingt die Trennung nur dann, wenn die Mengen der letzteren im Verhältnis zur Zinkmenge gering sind, und nicht mehr Natriumazetat vorhanden ist, als zur Abstumpfung der frei werdenden Mineralsäure erforderlich ist. In diesen Fällen erhält man auch einen dichteren, halbwegs filtrierbaren Niederschlag.

Die Trennung des Zinks nach dieser Methode gibt also nur sichere Resultate bei einem ganz bestimmten Gehalt der Lösung an Natriumazetat, der abhängig ist von der vorhandenen Zinkmenge, und ausserdem bei einem bestimmten Verhältnis der letzteren zur Menge des anwesenden Nickels etc.[1]) Die Erfüllung dieser beiden Bedingungen beim praktisch-analytischen Arbeiten ist nicht leicht; häufig enthält die Lösung, von einem vorausgegangenen Azetatverfahren her, zuviel überschüssiges

---

[1]) Nissenson und Kettembeil (Chemiker-Zeitung 1905, S. 950) benutzen die Fällung des Zinks als Sulfid aus Azetatlösung bei der Zinkblendenuntersuchung, nachdem sie jedoch das Eisen vorher durch wiederholte Fällung mit Ammoniak entfernt haben. Im Filtrate ist das Zink also nur von eventuell geringen Mengen Mangan zu trennen, wobei man auch besonders wie hier beim Arbeiten unter stets ähnlichen Verhältnissen die vorhandenen Mengen Ammoniumazetat leicht so gering bemessen kann, dass man ein gut filtrierbares, körniges Zinksulfid erhält. — Waring (Journal of the American Chemical Society 26, 4 (1904), zieht auch bei der Blendenuntersuchung vor, bei sonst ganz ähnlicher Arbeitsweise, wie eben angegeben, das Zink aus ameisensaurer Lösung zu fällen (s. u.).

Natriumazetat; ferner sind auch in dem häufigsten Falle der Zink-Nickel-Trennung, bei der Neusilberanalyse, die Verhältnisse der zu trennenden Metallmengen ungünstige. Man würde bei der Fällung ein unreines Zinksulfid erhalten, das man lösen und wieder fällen müsste, da eben bei grösseren Nickelmengen die vorhandene freie Essigsäure zu schwach ist [1]), um die Mitfällung des anderen Metallsulfids zu verhindern. — Es empfiehlt sich daher, von der Fällung des Zinks in essigsaurer Lösung ganz Abstand zu nehmen, zumal die im folgenden besprochenen Methoden in jeder Beziehung guten Ersatz bieten.

Die Fällung des Zinks in ameisensaurer Lösung.

Ich stelle zuerst die Resultate aller früheren Arbeiten über diese Art der Fällung ganz kurz zusammen, wobei ich zum besseren Vergleiche alle Angaben über Säurezusatz auf den Prozentgehalt der Lösungen an freier Ameisensäure umgerechnet habe:

Hampe [2]), der, abgesehen von Dellfs [3]), diese Methode zuerst anwandte, fällt in der Wärme, bei einem Gehalte von 7—3 % freier Ameisensäure, in Gegenwart von Ammoniumformiat, die Menge des noch anwesenden Metalles soll nicht zu gross sein. Er wandte aber ziemlich stark saure Lösungen an, was vielleicht erklärt, dass er meist (bei der Zinkblendeuntersuchung) 0,2 % Zink zu wenig fand. — v. Berg [4]) reduzierte denn auch die Menge der Ameisensäure stark; er benutzte nur Lösungen mit 0,75—1 % freier Säure, wobei er Nickel und Eisen von Zink trennte. Bei Gegenwart von Kobalt erhielt er unter gleichen Verhältnissen stets unreines Zinksulfid. Zur Bindung der bei der Fällung frei werdenden Mineralsäure setzte v. Berg etwas Natriumformiat zu, aber nicht mehr als eine der Hälfte des vorhandenen Zinksulfates äquivalente Menge. — Bragard [5]) erwähnt keinen solchen Formiatzusatz; er macht die Menge der zuzusetzenden Ameisensäure abhängig von der des zu trennenden Zinks und Nickels etc. Nach demselben bleibt bei höheren Säuregehalten als 3,3 % auf 0,0325 *g* Zink und 200 *cc* Zink gelöst. Umgekehrt muss bei 0,03 *g* Nickel die Lösung bei

---

[1]) Classen. Ausgew. Methode d. anal. Chemie I. S. 413.
[2]) Chemiker-Zeitung **9**, 543 (1885); vergl. auch diese Zeitschrift **24**, 588.
[3]) Zeitschrift f. Chemie und Pharmazie 1860, S. 4.
[4]) Diese Zeitschrift **25**, 512 (1886).
[5]) Diese Zeitschrift **27**, 209 (1888).

200 *cc* 1,1 % Ameisensäure enthalten, damit kein Nickelsulfür mit ausfällt. Ist bei Anwesenheit von mehr Nickel auch mehr Säure nötig, so muss stärker verdünnt werden, auf etwa 500—600 *cc*. Bei grösseren Zinkmengen darf man aber die Säuremenge nicht proportional steigern, da bei einer solchen mehr Säure bei der Fällung frei wird. Letztere kommt meiner Ansicht nach bei der primär vorhandenen viel grösseren kaum in Frage; es würde sogar, wenn Bragard bei Abwesenheit von neutralem Alkaliformiat fällte, bei der Fällung nicht Ameisen-, sondern Mineralsäure frei werden. — Döhler[1]) erwähnt leider die Konzentration der von ihm benutzten Ameisensäure nicht, weshalb seine Angaben nicht mit denen der übrigen Autoren vergleichbar sind: er trennte 0,05 *g* Zink von 0,001 *g* Nickel unter Zusatz von 0,2 *g* Natriumformiat. — Neumann[2]) endlich prüfte die Methode zur Trennung des Zinks von Mangan, wobei er beide in den verschiedensten Mengenverhältnissen trennen konnte.

Bei verschiedenen dieser Untersuchungen vor allem bei Bragard und Neumann, ist das Arbeiten mit stark verdünnten Lösungen auffallend, zum Teil auch bei kleinen Metallmengen. Dem steht der Ostwald'sche[3]) Satz gegenüber: »Je konzentrierter die Lösung und je schwächer dissoziiert die Säure ist, um so weniger Zink entgeht der Fällung«. Ferner empfiehlt es sich nach den bisherigen Resultaten nicht, mit mehr als 3 % freie Ameisensäure enthaltenden Lösungen zu arbeiten.

Nach meinen Versuchen ist auch hier wieder die Gegenwart des neutralen Alkalisalzes, also des Natriumformiates, auf den Erfolg der Trennung von Einfluss. Dabei spielt, innerhalb der angegebenen Grenzen, die freie Ameisensäure bezüglich der quantitativen Fällung des Zinks keine Rolle, vielmehr kommt, wie beistehende Versuche (Tabelle I) zeigen, nur die bei der Fällung frei werdende Chlorwasserstoffsäure in Frage als Ursache eines Zinkverlustes; als zweckmäfsiges Mittel, diesen zu verhüten, diente Natriumformiat, wobei theoretisch auf 0,1 *g* Zink, zirka 0,2 *g* Salz erforderlich sind:

---

1) Chemiker-Zeitung **23**, 399 (1899).

2) Diese Zeitschrift **28**, 57 (1889).

3) a. a. O., S. 149.

Tabelle I.

No.	Angewandt Zn *g*	Vol. *cc*	Prozent-Gehalt der Lösung an freier Ameisensäure	Zugesetzt $NaCHO_2$ *g*	Gefunden ZnS *g*	Entsprechend Zn *g*	Verlust an Zn, in %
1	0,1001	100	3	—	0,1404	0,0942	5,9
2	0,1001	100	1	—	0,1416	0,0950	5,1
3	0,1001	200	3	—	0,1474	0,0989	1,2
4	0,1001	300	3	—	0,1483	0,0995	0,6
5	0,1001	100	3	1	0,1487	0,0998	0,3
6	0,1001	100	1	0 25	0,1487	0,0998	0,3
7	0,1001	100	3	0,25	0,1490	0,1000	0,1

Bei Anwesenheit von nur geringeren Mengen Zink, etwa von 0,01—0,005 *g* abwärts, kann ein Formiatzusatz, bei genügender Verdünnung, unterbleiben, da die dann entstehenden prozentualen Verluste sich innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen bewegen. — Das bei Zusatz von nicht mehr als der angegebenen Menge Natriumformiat gefällte Zinksulfid ist dichter und besser filtrierbar als das aus essigsaurer Lösung abgeschiedene. Nur bei grossem Natriumformiatüberschuss erhält man voluminöses, schleimiges Sulfid, so dass man bei Anwendung gleicher Mengen Zink in beiden Fällen, aber einmal bei der erforderlichen, das andere Mal bei einer stark überschüssigen Natriumformiatmenge, über die beiderseits vorhandenen Zinkmengen sich sehr täuschen kann. Das Festhaften von Schwefelzink an der Gefässwandung ist ein Übelstand, der nicht nur bei Anwesenheit von zuviel freier Säure, wie Pufahl[1]) angibt, sondern auch sonst sowohl bei der Fällung in der Wärme als auch in der Kälte vorkommen kann. Dasselbe lässt sich häufig umgehen, wenn man neue Gläser mit noch glatten Wandungen benutzt; sonst ist man auf das von Hampe (a. a. O.) angegebene Mittel angewiesen. Die erhaltenen Zinksulfidniederschläge waren nach dem Trocknen stets pulverig und leicht vom Filter zu entfernen.

Unter den angegebenen Verhältnissen, nämlich bei Zusatz von 0,2—0,3 *g* Natriumformiat und 2—3 % Ameisensäure, unter Anwendung von Flüssigkeitsmengen von 100 bis höchstens 300 *cc*, gelang die Trennung des Zinks von Nickel etc. innerhalb folgender Grenzen: Nickel durfte

[1]) Lunge-Böckmann, Chem. Techn. Meth., 4. Aufl. II, S. 311.

höchstens bis zum anderthalbfachen, Eisen bis zum gleichem, Kobalt bis zum $^1/_3$ so grossen der Zinkmenge vorhanden sein; bei grösseren als den angegebenen Metall-Mengen führte auch eine grössere Verdünnung der Lösung, unter Beibehaltung der gleichen Säurekonzentration, nicht zum Ziele; vielmehr ist dann eine Wiederholung des Verfahrens unerlässlich. Mangan kann bis zur doppelten Menge ohne Schwierigkeit von Zink getrennt werden.

Die Möglichkeit der Trennung des Zinks in ameisensaurer Lösung bei einmaliger Fällung, innerhalb der angegebenen Grenzen, zeigen folgende Bestimmungen (Tabelle II), bei denen Mangan als Sulfür, Eisen als Oxyd, Nickel und Kobalt aber, nach Überführung der Formiat- in Sulfatlösung, elektrolytisch bestimmt wurden:

Tabelle II.

No.	Angewandt		Zugesetzt		Gefunden		
	Zn	und	Ameisensäure	$NaCHO_2$	Zn S entspricht Zn		und
	g	g	%	g	g	g	g
1	0,1001	0.1113 Ni	3	0,3	0,1498	0.1005	0.1131 Ni
2	0.2002	0,1932 „	3	0,7	0.2981	0,2000	0 1928 „
3	0,1502	0,1520 Fe	3	0,5	0,2246	0,1507	0,2167 Fe_2O_3 entspricht 0,1516 Fe
4	0,1502	0 0273 Co	3	0,5	0,2232	0,1498	0.0270 Co
5	0,1001	0,2125 Mn	2	0,3	0,1498	0,1005	0,3355 Mn S entspricht 0,2119 Mn

Die Fällung des Zinks nach der Treadwell'schen Aussalzmethode.

Diese Methode (a. a. O.) ist aus dem Zimmermann'schen Rhodanatverfahren[1]) entstanden; sie beruht auf der Überführung des anfangs gebildeten Hydrosols des Zinksulfids in Hydrogel durch ein indifferentes Salz. Dabei soll die Lösung Zink und Nickel als

[1]) Annales d. Chem. und Pharm. **199**, 3, 204, 266; vergl. diese Zeitschrift **20**, 412.

Chlorid oder Sulfat enthalten: die Summe der Metalloxyde betrage zirka $^1/_4$ % der Lösung. Die weiteren Bedingungen sind: Zusatz von 8—10 Tropfen doppelt-normaler Salzsäure, je 0,1—0,3 *g* Zink und Nickel, desgleichen von 2 % Ammoniumchlorid oder -sulfat, Fällen bei 50°, Absitzenlassen des Zinksulfides in mäfsiger Wärme und Auswaschen mit 2 % Ammonsalz enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser. — Treadwell arbeitet also mit keiner der vielen sonst vorgeschlagenen, zum Teil recht fernliegenden Säuren, sondern nur mit Salzsäure und Ammoniumchlorid oder -sulfat (beziehungsweise den entsprechenden Kaliumsalzen).

Pufahl (a. a. O.) fällte das Zink als Sulfid in schwach schwefelsaurer, also ebenfalls mineralsaurer Lösung, aber ohne Zusatz von Ammonsalz; daher hält er es auch für nötig, das Filtrat von der ersten Fällung abermals mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Zink und Kobalt trennte Baubigny[1]) ebenfalls in schwach schwefelsaurer Lösung, empfiehlt aber, die Methode zur Erzielung guter Resultate zu wiederholen.

Da die Aussalzmethode nach Treadwell und Kramers für Zink und Nickel befriedigende Werte gibt, prüfte ich sie auch hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Trennung des Zinks von Kobalt und Eisen, unter gleichzeitiger Wiederholung der Zink-Nickeltrennung.

Nach meinen Versuchen ist die Abscheidung des Zinks aus der wie oben vorgeschrieben behandelten Lösung vollkommen; nur möchte ich empfehlen, bei grösseren Mengen Zink die Säurekonzentration der Lösung nicht zu hoch zu wählen, da sonst bei Prüfung der Filtrate nach Zusatz von Ammoniak und längerem Stehenlassen wiederholt Zinksulfidflocken isoliert werden konnten, deren Menge bis zu 0,5 % des angewandten Zinks bestimmt wurde. Fällte man hingegen 0,1 *g* Zink aus 200 *cc* Lösung, die 4 *g* Ammoniumsalz und 8 Tropfen $^{2n}/_1$-Salzsäure enthielt, so waren die Filtrate zinkfrei; die Reduktion der Säurekonzentration hat dabei keinen ungünstigen Einfluss auf den Erfolg der Trennung hinsichtlich des Mitfallens der anderen Metallsulfüre. Denn die Methode ist ebenfalls nur innerhalb gewisser, allerdings weiterer Grenzen für die Verhältnisse der zu trennenden Metallmengen anwendbar, und zwar läst sich Zink durch einmalige Fällung höchstens von der zwei- bis dreifachen Menge Nickel oder Eisen trennen. Weniger gut gelingt die Trennung des Zinks von Kobalt. das, wie bei allen vorher-

[1]) Comptes rendus **107**, 1148; vergl. auch diese Zeitschrift **32**, 610.

gehenden Methoden, auch hier die meisten Schwierigkeiten bietet. Erst bei halb so grosser Metallkonzentration, als der von Treadwell für Nickel angegebenen, und kaum bis zur gleichen Menge gelingt es, Kobalt von Zink zu trennen; dabei darf der Säuregehalt nicht reduziert werden; andernfalls ist auch hier eine Wiederholung des Verfahrens unerlässlich.

Bei Anwendung von $^{2n}/_{1}$-Schwefelsäure anstatt -Salzsäure waren die Resultate die gleichen.

Hervorzuheben ist auch die vorzügliche Beschaffenheit und leichte Filtrierbarkeit des hier gefällten Schwefelzinks.

Als Belege seien folgende quantitative Bestimmungen angeführt:

Tabelle III.

No.	Angewandt	Vol.	Zugesetzt		Gefunden		
			Ammonsalz	Tropfen $^{2n}/_{1}$-HCl od.-H_2SO_4	Zn S entspricht Zn		im Filtrat
	g	*cc*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
1	0,1001 Zn 0,1133 Ni	125	2,5	8	0.1487	0,0998	0.1130 Ni
2	0,1001 Zn 0,1932 Ni	200	4	12	0.1498	0,1005	0,1927 Ni
3	0,2002 Zn 0,1545 Co	350	7	30	0,2974	0,1996	0,1547 Co
4	0,1001 Zn 0,2280 Fe	200	4	10	0,1484	0,0996	0,3255 Fe_2O_3 entspr. 0,2277 Fe

Bei der Trennung des Zinks von Nickel oder Kobalt nach dieser Methode empfiehlt es sich, immer Ammoniumsulfat und Schwefelsäure vor der Zinkfällung zuzusetzen, desgleichen auch die eventuell Chloride enthaltende Lösung vorher in reine Sulfatlösung zu verwandeln, dann mit Ammoniak zu neutralisieren, die erforderliche Tropfenzahl $^{2n}/_{1}$-Säure zuzusetzen und nun Schwefelwasserstoff einzuleiten. Nach Entfernung des Zinksulfids braucht man dann im Filtrat nur den Schwefelwasserstoff zu verjagen, worauf man sofort Nickel und Kobalt elektrolytisch bestimmen kann; die Ausführung der ganzen Methode ist also sehr einfach.

Zusammenfassung und Folgerungen.

1. Die Trennung des Zinks von Nickel etc. mittels Schwefelwasserstoffs in fast neutraler Lösung, nach Smith und Brunner, ist nicht zuverlässig, auch nicht bei grossen Mengen Zink und nur geringen Mengen Nickel etc. Meist fällt gegen Ende der Zinkfällung etwas fremdes Metallsulfid mit. Sucht man dies zu vermeiden, so bleibt leicht etwas Zink gelöst. Die beiden Metallsulfide fallen also in geringem Mafse neben einander aus. Mangan kann man bis zur gleichen Menge von Zink trennen.

2. Die Trennung in essigsaurer Lösung ist gleichfalls nicht zu empfehlen, da die Essigsäure nicht stark genug ist, das Mitfallen fremder Metallsulfide zu verhindern.

3. Als Ersatz für diese Methoden dienen zweckmäfsig die Fällung des Zinks in ameisensaurer Lösung und die Aussalzmethode von Treadwell.

4. Bei der Fällung in ameisensaurer Lösung setzt man zur Erzielung guter Resultate so viel Natriumformiat vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs zu der mit Natriumkarbonat und Ameisensäure neutralisierten Lösung, als zur Abstumpfung der bei der Fällung des Zinks frei werdenden Mineralsäure erforderlich ist, das heisst für 0,1 Zink etwa 0,2—0,3 *g*. Dabei genügt bei 0,2—0,3 *g* vorhandenen Metalles im ganzen ein Gesamtvolumen von 150 *cc*. Der Erfolg der Trennung ist vor allem abhängig von der Menge des angewandten Natriumformiates, dem Verhältnis der zu trennenden Metallmengen und dem anderen Metalle. Nickel lässt sich bis etwa zur doppelten, Eisen bis zur gleichen, Kobalt nur in $^1/_5$ bis $^1/_6$ so grosser Menge des vorhandenen Zinks trennen; von Mangan kann mehr als die doppelte Menge vorhanden sein. Die Säurekonzentration der Lösung soll 3 % Ameisensäure nicht überschreiten.

5. Sowohl bei der Fällung in essigsaurer als in ameisensaurer Lösung wurde beobachtet, dass die Menge des vorhandenen Alkaliazetates oder -formiates auch auf die Beschaffenheit des gefällten Zinksulfides von Einfluss ist. Bei Anwesenheit zu grosser Mengen dieser Salze erhält man, auch in stärker sauren Lösungen, schleimige, schlecht filtrierbare Niederschläge, bei Innehaltung der angegebenen Bedingungen aber körnige und dichte.

6. Die Aussalzmethode von Treadwell lässt bei der Trennung noch grössere Mengen Nickel etc. zu als bei 4. angegeben, wobei allerdings im Falle der Anwesenheit von Kobalt die Metallkonzentration der Lösung reduziert werden muss. Auch bei dieser Methode erhält man ein dichtes, gut filtrierbares Zinksulfid.

7. Hervorgehoben sei nochmals, dass die Trennung des Zinks nur gelingt, wenn die bei beiden Methoden angegebenen Mengenverhältnisse zwischen den zu trennenden Metallen bestehen, dass man also nicht durch einmalige Fällung beliebige Mengen Zink von beliebigen Mengen Nickel etc. trennen kann. Ist man betreffs der zu trennenden Metallmengen im Unklaren, so empfiehlt es sich, so zu arbeiten, dass sicher alles Zink gefällt wird, wobei man sich darauf gefasst machen muss, dass etwas Nickelsulfür etc. mitfällt; denn es ist leichter, geringe Mengen Nickel etc. von viel Zink, als umgekehrt nicht ausgefälltes Zink im Filtrat von der nunmehr im Verhältnis grösseren Menge Nickel etc. zu trennen. Die Trennung des Zinks von Nickel wird in dem praktisch häufigen Falle der Argentanalyse weder bei Anwendung der Fällung in ameisensaurer Lösung noch bei der Aussalzmethode Schwierigkeiten bereiten; auch bei der Gehaltsbestimmung der Zinkblenden wird meist eine einmalige Fällung des Zinks zur quantitativen Trennung von Eisen genügen. In anderen praktischen Fällen wird dies nicht der Fall sein, so zum Beispiel bei der Trennung der geringen, meist nur wenige Zehntelprozente betragenden Zinkmenge in den neukaledonischen Kobalterzen (Erdkobalten), überhaupt in allen den Fällen, wo nur geringe Mengen Zink von grossen Mengen Nickel etc. zu trennen sind.

8. Welche der beiden empfohlenen Methoden man in einem bestimmten Falle anwenden wird, hängt von den Umständen ab. War man vorher gezwungen gewesen, grössere Mengen Eisen gleichzeitig von Zink, Nickel etc. zu trennen, so ist, bei Anwendung des Azetatverfahrens, eine Fällung des Zinks direkt in dem überschüssiges Natriumazetat enthaltenden Filtrate nicht zu raten, da man ein unreines, schlecht filtrierbares Zinksulfid erhalten würde. Man fällt vielmehr die vorhandenen Metalle zuerst mit Natriumkarbonat und löst den Niederschlag in Ameisensäure [1]), beziehungsweise Mineralsäure, worauf man die Zinkfällung nach einer der beiden Methoden vornehmen kann. Hatte

---

[1]) Gelingt bei Anwesenheit von Kobalt und Mangan nicht.

man bei der Eisenfällung anstatt des Azetatverfahrens die Formiatmethode[1]) benutzt, so ist eine Fällung mit Natriumkarbonat im Filtrat unnötig, man säuert vielmehr, nach teilweiser Konzentration, mit Ameisensäure an und fällt das Zink. War aus irgend einem Grunde eine grössere Menge Ammoniumformiat vorhanden, als dem Erfolge der Trennung des Zinks von Nickel etc. und der Beschaffenheit des gefällten Zinksulfids günstig wäre, oder überstieg die Menge des Nickels etc. die des Zinks wesentlich, so wendet man besser die Aussalzmethode an. Das bietet bei vorhergegangenem Formiatverfahren keine Schwierigkeit; man dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein, neutralisiert nun mit Ammoniak und fällt[2]) nach Zusatz von doppeltnormaler Säure das Schwefelzink. Nickel und Kobalt lassen sich, wie früher hervorgehoben, im Filtrat leicht elektrolytisch bestimmen.

Die Feuervergoldung und das Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen.

Von

Heinrich Struve.

Zum Vergolden von Gegenständen aus Kupfer oder Bronze, die einen grösseren Widerstand den Einflüssen der Atmosphäre gegenüber besitzen sollen, werden gegenwärtig entweder die alte Feuervergoldung oder die jüngere, die galvanische Vergoldung verwendet.

Die Feuervergoldung besteht, wie bekannt, in den Operationen des Auftragens des Goldamalgams und des darauf folgenden Abrauchens des überschüssigen Quecksilbers. Es hinterbleibt schliesslich auf der nun vergoldeten Oberfläche eine Goldschicht, die aus Gold mit bestimmbarem Gehalt an Quecksilber und Kupfer besteht. Es findet somit bei dieser Vergoldung eine bestimmte Mitbeteiligung der metallischen Oberfläche statt und daraufhin ein innigeres, festeres Verbundensein der Goldschicht mit dem Kupfer oder der Bronze.

Die galvanische Vergoldung dagegen besteht in einem einfachen, langsamen Niederschlagen des Goldes, das sich auf die zu vergoldende Oberfläche mechanisch auflegt und nur durch die gegenseitige natürliche

---

[1]) Siehe diese Zeitschrift **45**, 489.

[2]) Ammonsalz ist meist schon genügend vorhanden.

Adhäsion festgehalten wird. Man könnte hiernach die galvanische Vergoldung dem bekannten Verfahren des Plattierens zur Seite stellen.

Gegenstände, die nach dem einen oder dem anderen Verfahren vergoldet worden sind. lassen sich dem äusseren Ansehen nach nur schwer von einander unterscheiden.

Behandelt man aber derartige Gegenstände oder auch nur kleine Teile derselben mit Salpetersäure bei gelinder Erwärmung, so löst sich das vergoldete Metall vollständig auf, und als Rückstand hinterbleibt ein Goldblättchen, das je nach der Stärke der Vergoldung zusammenhängend erscheint. Diese Goldblättchen lassen sich auswaschen und trocknen, und wenn man sie darauf näher untersucht, so stellen sich überaus sichtbare Unterschiede zwischen beiden Arten der Vergoldung heraus.

Die Oberfläche der so gewonnenen Goldblättchen zeigen auch jetzt keine in die Augen fallenden Unterschiede; die untere Fläche dagegen ist überaus verschieden, indem dieselbe beim Goldblättchen der Feuervergoldung immer mehr oder weniger dunkelbraun ist, während sie sich bei der galvanischen Vergoldung durch eine überaus reine, etwas matte Goldfarbe auszeichnet.

Betrachtet man derartige Goldblättchen bei durchfallendem Licht, so erscheinen die der Feuervergoldung je nach der Stärke der Vergoldung doch immer mehr oder weniger durchlöchert; bei schwacher Vergoldung dagegen zeigt es sich wie ein feines Sieb und von grauer Farbe.

Goldblättchen von galvanischer Vergoldung lassen, unter denselben Umständen betrachtet, nur überaus selten einzelne kleine Löcher erkennen, während dieselben bei einer dünnen Vergoldung ein siebartiges Aussehen besitzen.

Überaus charakteristisch verhalten sich diese Goldblättchen beim Erhitzen. Das Goldblättchen galvanischer Gewinnung verändert sich beim Erhitzen an der Luft durchaus nicht, denn es ist reines Gold.

Ein Goldblättchen von der Feuervergoldung dagegen nimmt beim Erhitzen eine mehr oder weniger dunkel schwarze Farbe an, und führt man das Erhitzen in einer Glasröhre aus, so scheiden sich an dem kälteren Teile der Glasröhre kleine Anteile von Quecksilber aus. Wird darauf das schwarze Goldblättchen mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das schwarze Kupferoxyd mit Leichtigkeit auf, während das Goldblättchen in vollständiger Reinheit zurückbleibt.

Führt man das Glühen eines solchen Goldblättchens in einem Glasrohre in einem Strome von Wasserstoffgas aus, so entweichen aus

demselben nur die kleinen Anteile von Quecksilber, während das Goldblättchen seine Farbe nicht ändert. Wird aber dieses Blättchen jetzt unter Zutritt von Luft erhitzt, so nimmt es gleich durch Oxydation des Kupfergehalts die schwarze Färbung an.

Über die Tatsache, dass die Goldblättchen einer Feuervergoldung nicht als reines Gold, sondern als eine Art Legierung von Gold mit Quecksilber und Kupfer aufgefasst werden müssen, hatte ich mich schon im Jahre 1866 in einer kurzen, gleichsam vorläufigen Notiz ausgesprochen und sie mit verschiedenen analytischen Zahlen belegt. Seit jener Zeit sind Jahre dahingegangen. Der Gesundheit wegen musste ich aus der nordischen Hauptstadt nach dem Süden, nach Tiflis übersiedeln, wo sich mir ein ganz anderes Gebiet der Tätigkeit eröffnete. Erst im Herbst 1904 wurde ich gleichsam durch einen Zufall — durch eine Zeitungsnotiz — an meine früheren Vergoldungsarbeiten wieder erinnert. Eine örtliche Zeitung erwähnte nämlich, dass die vergoldeten Kupferplatten auf der Kuppel der noch im Bau begriffenen Sühnekirche in Petersburg nach und nach ein schwärzliches Aussehen annehmen, das mit der Zeit immer deutlicher hervortrete.

Diese einfache Notiz liess in mir längst vergangene Zeiten mit ihren Tatsachen in der Erinnerung mit lebhaften Farben aufwachen und wieder beleben, so dass ich mich entschloss, nicht allein die von mir vor mehr als 50 Jahren niedergeschriebenen Beobachtungen und Analysen wieder hervorzusuchen, sondern mich erbot, meine Ansicht über die befremdende Erscheinung der Schwärzung der vergoldeten Kupferplatten genannter Kathedrale schriftlich niederzulegen. Mein Anerbieten wurde von der Baukommission in St. Petersburg in entgegenkommendster Weise angenommen, ja noch mehr, man überschickte mir eine von den am Turm schon geschwärzten vergoldeten Kupferplatten.

Ein grosses, reiches Material lag zur Verarbeitung vor. Altes und Neues sollte mit einander verbunden werden, und ob mir das gelungen ist, muss ich dem Leser zu entscheiden überlassen.

Im Verlauf der galvanischen Vergoldungen der Kupferplatten zur Deckung der 5 Kuppeln der Erlöser-Kirche in Moskau und bald darauf der des spitzen Turmes der Petri-Pauli-Kathedrale in Petersburg war es mir von Wichtigkeit, ältere Vergoldungsarbeiten an Kirchen in Augenschein zu nehmen. In Sonderheit fesselten meine Aufmerksamkeit die vergoldeten Kuppeln der grossen Isaaks-Kathedrale. Die Feuer-Vergoldung der kupfernen Platten zur Deckung dieser Kuppeln war im

Verlauf der Jahre 1835 bis 1843 ausgeführt, so dass dieselbe schon einen Zeitraum von 20 Jahren allen Witterungs-Verhältnissen eines nordischen Klimas ausgesetzt war. Bei näherer Besichtigung dieser vergoldeten Flächen war es augenfällig, dass sich an einzelnen Stellen der Vergoldungen mehr oder weniger grosse schwarze Flecke konstatieren liessen. Über die Entstehung dieser Flecke wurde mir von Vergoldern gesagt, dass das Auftreten derselben in der Praxis eine bekannte Erscheinung unter dem Namen der Feuerschläge sei und zwar von einem Überhitzen der mit Goldamalgam bedeckten Kupferplatten herstamme. Ob derartige Flecke mit der Zeit unter Einwirkung der Luft an Grösse und Deutlichkeit zunehmen, das heisst sich verbreiten und wachsen, — darüber konnte mir keine Auskunft gegeben werden.

Ich musste mich mit dem Gesehenen begnügen, doch veranlasste mich die Erscheinung zu folgendem einfachen Versuch.

Aus reinstem Kupfer liess ich mir ein Schälchen von 9 *cm* Durchmesser bei 6 *cm* Tiefe schlagen und, nachdem die Oberfläche desselben sorgfältig abgerieben und gereinigt worden war, wurde es galvanoplastisch stark vergoldet und poliert.

Dieses Schälchen wurde darauf einer höheren Temperatur ausgesetzt, und zwar durch Erhitzen auf der Flamme einer Spirituslampe. Schon nach wenigen Minuten machte sich die Einwirkung der Wärme bemerkbar, indem sich an verschiedenen Stellen der goldenen Oberfläche schwarze Flecke zeigten, die sich nach und nach vergrösserten und intensiver hervortraten. Schliesslich hatte sich die Oberfläche des ganzen Schälchens mit einer gleichmäfsigen schwarzen Schicht überzogen, so dass von der Vergoldung nichts zu bemerken war. Nach dem vollständigen Erkalten wurde das Schälchen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei fast augenblicklich die schwarze Oberschicht verschwand, und infolge davon die frühere glänzende Goldoberfläche in voller Schönheit wieder hervortrat. Dieser erste Versuch wurde mit Hinzuziehung der Wage ausgeführt und hierbei wurden folgende Gewichtsbestimmungen erhalten.

Gewicht des vergoldeten Schälchens	35,788 *g*
« nach dem Erhitzen . . .	35,792 «
Gewichtszunahme	0,004 *g*
Gewicht des Schälchens nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure	35,750 *g*
Gewichtsverlust	0,038 *g*

Dieser einfache Versuch wurde bei verschiedenen Gelegenheiten wiederholt, und hierbei zeigte sich, dass nach und nach an einzelnen Stellen die Goldschicht aufplatzte, sich kleine Goldflitterchen ablösten, so dass die Oberfläche nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr die gleichmäfsige Färbung des reinen Goldes annahm, sondern sich immer einzelne Flecke von Kupferoxyd zeigten. Gross ist dieser Verlust an Gold und Kupfer nicht, denn gegenwärtig, wo der Versuch überaus oft wiederholt worden ist, beträgt noch immer das Gewicht des Schälchens 35,750 *g*.

Interessanter und lehrreicher ist folgender Versuch, den ich mit denselben Worten wiedergeben will, wie ich ihn im Sommer 1855 in meine Studienmappe niederschrieb.

Vergoldung von rotem Kupfer.

Da sich bei der Feuervergoldung grosser Kupferplatten bedeutende Schwankungen in der Verteilung des Goldes auf der Oberfläche herausgestellt hatten, so liess ich eine Platte von rotem Kupfer von $^1/_4$ Quadratfuss Oberfläche unter Beobachtung aller nur möglichen Vorsichtsmafsregeln im Feuer 2-mal vergolden. Das heisst, dass das bereitete Goldamalgam in zwei Teile geteilt wurde, so dass erst die eine Hälfte des Amalgams auf die zu vergoldende Oberfläche aufgetragen und abgeraucht wurde. Darauf wurde mit der anderen Hälfte des Amalgams ebenso verfahren. Bei dieser Operation wurde noch beobachtet, dass die Platte während des Abrauchens, um jede Überhitzung zu vermeiden, vom leichten Kohlenfeuer abgenommen und mit Watte zur gleichmäfsigen Verteilung des Amalgams gerieben wurde. Das Abrauchen erfolgte hierdurch sehr langsam. Nach Schluss der Vergoldung wurde die Platte in bekannter Weise erst gekratzt und schliesslich poliert. Diese so vergoldete Platte wurde darauf mit Hilfe einer Metallsäge in 4 gleiche Teile zerschnitten, die mit den Buchstaben A, B, C und D bezeichnet wurden, um zu speziellen Versuchen verwendet zu werden.

Versuch mit Platte A.

Diese Platte wurde bei gelinder Wärme mit Salpetersäure behandelt und hierdurch ein Goldblättchen von 0,493 *g* Gewicht erhalten. Dieses Goldblättchen bestand aus

Gold	0,421 *g*	oder	85,74 %
Quecksilber . .	0,050 «	«	10,18 «
Kupfer . . .	0,020 «	«	4,07 «
	0,491 *g*	oder	99,99 %

Aus dem gefundenen Gewicht an Gold ergibt sich für die ganze Platte das Quantum Gold 1,684 *g*, während zum Vergolden 1,944 *g* Gold verwendet worden waren: somit ein Verlust von 0,260 *g* oder 13,37 % Gold.

Versuch mit Platte B.

Diese Platte wurde ebenso wie A mit Salpetersäure behandelt und ein Goldblättchen von 0,414 *g* erhalten, das selbst beim längeren Trocknen bei + 150 ° am Gewicht nichts verlor. Nehme ich in diesem Golde eine gleiche Zusammensetzung wie im Goldblättchen A an, so sind in den 0,414 *g* Goldblättchen nur 0,353 *g* reinen Goldes enthalten, wonach sich ein Verlust von 24,2 % an Gold herausstellen würde.

Versuch mit Platte C.

Diese Platte wurde auch bis zur vollständigen Auflösung des Kupfers mit Salpetersäure behandelt und das so gewonnene Goldblättchen schliesslich im Muffelofen unter Zusatz von Blei abgetrieben. Als Resultat wurde ein Goldkorn von 0,311 *g* erhalten.

Versuch mit Platte D.

Diese Platte 159,013 *g* schwer wurde in einer eisernen Schale mit einer Schicht von Kohlenpulver überschüttet, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel als möglich zu verhindern, und darauf auf der Sandkapelle einer anhaltenden höheren Temperatur ausgesetzt. Erst nach Verlauf von 10 Tagen wurde das Erhitzen unterbrochen und nach vollständiger Abkühlung wieder gewogen. Es ergab sich hierbei ein Gewichtsverlust von 0,047 *g*. Dem äusseren Ansehen nach hatte die Platte an Glanz verloren, erschien fast matt, doch überaus gleichförmig. Hierauf wurde das Erhitzen der Platte wie oben fortgesetzt, um erst nach Verlauf von 14 Tagen wieder herausgenommen zu werden. Die Oberfläche der Platte war jetzt dunkelschwarz, so dass gar nicht zu erkennen war, welche Seite die vergoldete war und welche nicht. Dem Gewichte nach hatte aber die Platte 0,041 *g* verloren. Nach der Behandlung der Platte mit verdünnter Salpetersäure wurde augenblicklich

die dünne Schicht von Kupferoxyd aufgelöst, allein in Folge davon trat weder auf der einen noch auf der anderen Seite das Gold wieder hervor. Beide Seiten zeigten nach sorgfältigem Abspülen und Trocknen die reinste Kupferfarbe, so dass jeder, dem die Platte gezeigt wurde, dieselbe unbedingt für eine Kupferplatte halten musste. Ich selbst wurde bei dieser Erscheinung unsicher, konnte durchaus keine Erklärung über das Verschwinden des Goldes geben und suchte zuerst das Gold im Kohlenpulver, in der Meinung, dass sich das Gold durch das anhaltende Erhitzen nach und nach von der Oberfläche abgelöst hätte und somit im Kohlenpulver sich finden lassen müsste. Diese Voraussetzung bestätigte sich aber nicht. Das Gold musste sich somit noch auf der Kupferplatte befinden. Darauf wurde die Platte wieder mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und zwar unter Mitwirkung von Wärme. Nach und nach erfolgte die Auflösung des Kupfers; an einzelnen Stellen zeigten sich Flecke von reinem Gold und schliesslich löste sich die ganze Kupferschicht auf, und zwar unter Hinterlassung eines zusammenhängenden Goldblättchens das sich durch eine rötliche Farbe auszeichnete. Auf dieses Goldblättchen war die Salpetersäure ohne weitere Einwirkung. Nach dem Auswaschen und Trocknen betrug das Gewicht des Goldblättchens 0,374 *g*, in welchem sich beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas die Gegenwart von Quecksilber nicht nachweisen lies. Das Goldblättchen wurde darauf im Muffelofen unter Zusatz von Blei abgetrieben, und danach ergab sich, dass es zusammengesetzt war

Gold	0,361 *g*	oder 96,53 %	oder 9 At. Gold	=	1774,2 *g*	oder 96,6 %
Kupfer	0,013 «	« 3,47 «	« 1 « Kupfer	=	63,6 «	« 3,4 «
	0,374 *g*	100,00 %			1832,4 *g*	100 %

Wie wir oben gesehen hatten, betrug der Gewichtsverlust der Platte während des 24-tägigen Erhitzens 0,058 *g*, den wir nur durch die Verflüchtigung des Gehalts an Quecksilber erklären können. Unter dieser Annahme müsste dann das Goldblatt auf der Platte bestanden haben aus

Gold	0,361 *g*	oder 23,56 %
Kupfer . . .	0,013 «	« 3,01 «
Quecksilber . .	0,058 «	« 13,43 «
	0,432 *g*	oder 100,00 %

Eine Zusammenstellung dieser Zahlen. mit denjenigen des Versuchs A ergibt einen Mittelwert von

Gold . . .	84,66 %
Quecksilber .	11,80 «
Kupfer . .	3,54 «
	100,00 %

Nehmen wir eine ganz homogene Verteilung dieser Metalle in und zu einander, so erhalten wir für die Zusammensetzung der Goldblättchen folgendes Bild

18 Atome	Gold	3676,8		82,99 %
2 «	Kupfer			2,98 «
3 «	Quecksilber	600,0		14,03 «
		4276,8		100.00 %

Stellen wir jetzt noch die 4 Bestimmungen des reinen Goldes zusammen, so haben wir 1,447 *g* Gold, somit ergibt sich daraus ein Verlust an Gold, während der Operation des Vergoldens, von 1,944 *g*—1,446 *g* = 0,498 *g* oder 25,62 % Gold.

Dieser Verlust ist ungewöhnlich gross, stimmt mit dem Resultat nach Versuch A nicht überein und findet selbst in den Angaben von d'Areit keine Bestätigung.

Zur Festsetzung dieser und ähnlicher Versuche eröffnete sich mir im Jahre 1855 ein überaus reiches und seltenes Material durch den Abbruch und späteren Umbau der Festungsspitze der Petri-Pauli Kathedrale in St. Petersburg. Der hohe Turm dieser Kirche, die im Jahre 1770 eingeweiht wurde, musste wegen Baufälligkeit auseinandergenommen werden, und da er mit im Feuer vergoldeten Kupferplatten gedeckt war, so sollten dieselben als altes Kupfer unter Berücksichtigung des Goldüberzuges durch öffentliche Auktion verkauft werden.

Zum Verkauf dieses alten vergoldeten Kupfers war es aber von Wichtigkeit einen ungefähren Anhaltspunkt über den Goldgehalt der Platten zu erhalten. Hierzu wurden mir 9 verschiedene Ausschnitte aus den Kupferplatten von 1 Quadrat Wisschok = 3,06 Quadrat-Zoll = 19,572 *qcm* übergeben und zwar mit dem Ansuchen, das auf diesen Platten befindliche Gold zu bestimmen.

Im Mittel aus diesen 9 Bestimmungen ergab sich für den Quadratfuss 2,441 *g* Gold. Die Oberfläche der vergoldeten Kupferplatten betrug 5027 Quadratfuss, und dem entsprechend müssten sich auf der Oberfläche noch

12266 *g* = 29 ℔ 92 Solt Gold befinden. Ferner wurde mitgeteilt, dass nach offiziellen Angaben zur Vergoldung genannter Spitze 22972 *g* Gold benutzt worden waren. Nehmen wir nun an, dass bei der Vergoldung ein Verlust an Gold von 20 % stattgefunden hätte, so müssten zur Zeit noch 22978 — 4595 *g* = 18383 *g* Gold wieder erhalten werden können. Doch dieses nur unter der Annahme, dass durch den Zahn der Zeit, bei den herrschenden Witterungsverhältnissen keine Abnahme des Goldgehalts an der Oberfläche der Platten habe stattfinden können. Nach obigen Bestimmungen aber lassen sich nur 12662 *g* Gold wiederfinden, somit ergibt sich ein Verlust von 5725 *g* Gold. Weiter kann ich diese Betrachtung nicht verfolgen, da mir alle ferneren Angaben über das Verbleiben jener vergoldeten Kupferplatten fehlen.

Wie schon oben erwähnt, bildete den Abschluss der alten Festungsspitze eine vergoldete Kugel, durch welche eine starke eiserne Stange hindurchgeführt war, welche die Stütze einer aus Kupferblech geschlagenen Figur eines Engels mit dem Kreuz in der Hand bildete, die als Wetterfahne diente. Diese Kugel wie die Engelsfigur wurden mir zur Verfügung gestellt.

Die vergoldete Kugel bestand aus 2 Halbkugeln, die so auf einander passten, dass die obere Hälfte mit einem 1 Zoll breiten Falz die untere Halbkugel übergriff. Hierdurch war verhindert, dass Wasser in das Innere der Kugel eindringen konnte.

Von beiden Kugelhälften, die zusammen eine Oberfläche von 75,54 Quadratfuss ausmachten, wurde die Vergoldung mit grösster Vorsicht abgeschabt, die nach der Behandlung mit Salpetersäure viel reine Goldblättchen hinterliess, deren untere Fläche eine schwach rötliche Färbung zeigte. Das Gewicht dieses Goldes betrug auf der

a) oberen Halbkugel	189,22 *g*
b) unteren Halbkugel	149,58 «
	338,80 *g*

Nach dieser Angabe ergab sich für jeden Quadratfuss 38,9 *g* Gold, das der Analyse nach bestand aus:

	a	b	Mittel
Gold . . .	87,24 %	86,30 %	86,77 %
Quecksilber .	11,69 «	12,56 «	12,12 «
Kupfer. . .	1,07 «	1,14 «	1,11 «
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Schliesslich wurde auch die Vergoldung der Engelsfigur einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Verschiedene Ausschnitte wurden nach einer sorgfältigen Reinigung der Oberfläche mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme so lange behandelt, bis das Kupfer vollständig aufgelöst war. Es blieben dünne, stark durchlöcherte Goldblättchen, die auf der unteren Seite eine helle Kupferfarbe zeigten, zurück.

Die Analyse derartiger Goldblättchen führte zu folgenden Prozent-Zahlen

	I	II	Mittel
Gold . . .	75,9 %	77,3 %	76,6 %
Quecksilber .	17,2 «	18,1 «	17,7 «
Kupfer . . .	6,9 «	4,6 «	5,7 «
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Nach anderen Versuchen und Bestimmungen ergab sich, dass zur Vergoldung der Engelsfigur im Mittel 1,99 *g* Gold pro Quadratfuss verwendet worden waren Auf diese Resultate hin ist man zu folgenden Schlussfolgerungen berechtigt, nämlich:

1. Unter Zulassung eines Goldverlustes von 20 % während der Ausführung der Vergoldung, waren für die Engelsfigur pro Quadratfuss 2,4 *g* Gold angesetzt worden.
2. Mit 2,4 *g* Gold pro Quadratfuss kann und muss bei richtiger und gewissenhafter Ausführung der Arbeit eine Feuervergoldung erzielt werden, die allen Anforderungen in Bezug auf Güte und Dauerhaftigkeit entspricht.
3. Die Verwendung von grösseren Quantitäten Gold pro Quadratfuss lässt sich nur dadurch rechtfertigen, dass man damals kein richtiges Verständnis für die Eigenschaften einer Feuervergoldung hatte.
4. Die Güte und Solidität einer Feuervergoldung kupferner Oberflächen wird durch die Höhe der Temperatur, die zum Abrauchen des Quecksilbers erforderlich ist, wie durch die Zeit der Einwirkung derselben, bedingt.
5. Ein zu starkes oder zu lange fortgesetztes Erhitzen beim Abrauchen des Quecksilbers hat nicht allein einen zu grossen Verlust an Quecksilber zur Folge, sondern veranlasst noch ein Aufsteigen von Kupfer, so dass schliesslich die ganze vergoldete Oberfläche von einer Schicht Kupfer überdeckt wird, die an der Oberfläche in Folge des Zutritts atmosphärischer Luft von einer dünnen Schicht schwarzen Kupferoxyds bedeckt ist.

Um die Resultate über die Zusammensetzung der Goldblättchen von im Feuer vergoldeten, kupfernen Oberflächen zu verallgemeinern, wurden folgende 5 Versuche ausgeführt.

Erster Versuch. Vergoldete alte Bronze.

Von einem Händler mit Antiquitäten erstand ich eine Rosette von einem alten vergoldeten Kronleuchter (Stil Rokoko) aus Bronze, der aus den letzten Dezennien des 18ten Jahrhunderts herstammen sollte. Eine Probe dieser vergoldeten Bronze, quantitativ untersucht, ergab folgende Zusammensetzung in Prozenten.

Gold . . .	0,37 %
Kupfer . .	78,66 «
Eisen . .	3,18 «
Zink . . .	17,79 «
	100,00 %

Unter Ausschluss des Goldes berechnet sich hiernach die Zusammensetzung der Bronze zu

Kupfer . .	79,0 %
Eisen . . .	3,2 «
Zink . . .	17,8 «
	100,00 %

Die Rosette wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und nach Schluss der Auflösung hinterblieb ein überaus feines, durchlöchertes Goldblättchen, das auf der untern Seite eine dunkle, fast schwarze Farbe zeigte.

Gold . . .	85,7 %
Quecksilber .	11,5 «
Kupfer. . .	2,8 «
	100,00 %

Die Gegenwart von Zink war im Goldblättchen nicht nachzuweisen.

Zweiter Versuch. Vergoldete Bronze.

Diese Bronze zeigte der Analyse nach folgende Zusammensetzung

Kupfer . .	78,62 %
Zinn . . .	2,25 «
Zink . . .	17,68 «
Eisen . . .	1,45 «
	100,00 %

Das nach der Einwirkung von Salpetersäure rückständige, dünne, durchlöcherte Goldblättchen besass auf der unteren Seite eine schwarze Farbe und war ausserdem noch mit einem weissen Pulver von Zinnoxyd bedeckt. Der Analyse nach wurden in diesem Goldblättchen gefunden.

Gold . . .	68,08 %
Quecksilber .	10,56 «
Silber . .	0,47 «
Kupfer . .	1,17 «
Zinnoxyd .	17,84 «
Feuchtigkeit	2,34 «
	100,46 %

Nach diesen Resultaten ist die eigentliche Zusammensetzung der Goldblättchen folgende:

Gold . . .	84,81 %
Quecksilber .	13,15 «
Silber . .	0,59 «
Kupfer . .	1,45 «
	100,00 %

Dritter Versuch. Vergoldung von Silber.

Eine Platte von reinem Silber, 23,8 *g* schwer und von 6 Quadrat-Zoll = 38,70 *qcm* Oberfläche wurde unter Anwendung von 0,354 *g* Gold vergoldet.

Die vergoldete Silberplatte müsste, wenn bei der Neuvergoldung kein Verlust an Gold stattfinden würde, eine Gewichtszunahme nicht allein an Gold, sondern auch an Quecksilber zeigen. Das Resultat entsprach aber nicht dieser Voraussetzung, indem die vergoldete Silberplatte ein Gewicht von 24,022 *g* ergab. Somit eine Gewichtszunahme von 0,228 *g*. Hieraus ergibt sich, dass bei der Ausführung der Vergoldung der Goldverlust im Minimum 0,354—0,228 *g* = 0.126 *g* oder 35,6 % gewesen ist. Und dieser Verlust muss noch als zu niedrig angenommen werden, da aller Wahrscheinlichkeit nach die Goldschicht auch eine bestimmbare Quantität Quecksilber enthalten muss.

Nach Abschluss der Vergoldung und Polierung der Oberfläche, die eine reine blassgelbe Färbung zeigte, wurde die Platte mit Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Silbers behandelt. Das rück-

ständige, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Goldblättchen betrug 0,264 *g* und zeigte auf der untern Fläche eine dunkelbraune Farbe, die beim Erhitzen unter Zutritt der Luft in eine blassgelbe überging. Das Goldblättchen war zusammenhängend und, bei durchfallendem Licht betrachtet, liessen sich an einzelnen Stellen feine Löcher konstatieren.

Der Analyse nach zeigte das Goldblättchen folgende Zusammensetzung

Gold . . .	72,68 %
Silber . .	10,36 «
Quecksilber .	16,96 «
	100,00 %

Dieser Zusammensetzung nach befinden sich auf der vergoldeten Oberfläche nur 0,191 *g* oder 53,9 % des Goldes, somit entstand bei der Ausführung der Vergoldung ein Verlust von 46,1 % Gold.

Vierter Versuch. Vergoldung einer Silberplatte.

Wie oben wurde eine Silberplatte mit 277,0 Teilen Silber pro mille mit 0,354 *g* Gold vergoldet. Das Gewicht des Goldblättchens betrug 0,186 *g* und bestand aus

Gold . . .	71,99 %
Silber . .	13,14 «
Quecksilber .	14,87 «
Kupfer . .	Spur
	100,00 %

Nach diesen Zahlen stellt sich ein Goldverlust von 47,5 % heraus.

Fünfter Versuch. Vergoldeter Becher aus Silber.

Ein kleiner silberner Becher, der im Innern vergoldet war, wurde mit Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Silbers behandelt. Das schliesslich erhaltene, dünne Goldblättchen, das auf der unteren Seite eine dunkelbraune Farbe zeigte, wurde in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Es entwichen Quecksilberdämpfe, während die Farbe in eine blass-gelbliche überging. Aus dem rückständigen Golde konnten durch Kochen mit Salpetersäure nur Spuren von Silber aufgelöst werden.

Der Analyse nach bestand dieses Goldblättchen aus

Gold . . .	62,36 %
Silber . .	27,10 «
Quecksilber .	10,54 «
Kupfer . .	Spuren
	100,00 %

Diese Versuche noch weiter auszudehnen und zu verfolgen, lag keine besondere Veranlassung vor, da durch dieselben schon hinreichend bestätigt wurde, dass nach dem Abrauchen des Goldamalgams immer ein Goldblättchen hinterbleibt, das aus einer innigen Verbindung von Gold und Quecksilber mit bestimmbaren Mengen des vergoldeten Metalls besteht. Ein bestimmtes Resultat war erreicht, und ich konnte meine Versuche als abgeschlossen ansehen, um dieselben, wie schon eingangs gesagt, nach Verlauf von 50 Jahren wieder ans Tageslicht zu ziehen, somit der Vergessenheit zu entreissen, um mit Hilfe derselben eine Erklärung des Schwarzwerdens der vergoldeten Kupferplatten auf der Kuppel der Sühnekirche in Petersburg anzubahnen.

Infolge meines Anerbietens überschickte mir die Baukommission der Sühnekirche in St. Petersburg im Januar 1904 eine von den vergoldeten und schon schwarz gewordenen Kupferplatten der Kuppel, die des leichteren Transportes wegen, in zwei ziemlich gleich grosse Teile zerschnitten war.

Die Oberfläche der Kupferplatte betrug 2,67 Quadratfuss = 2420 *qcm* und das Gewicht war 8,66 Pfund = 3646 *g*. Von dieser Oberfläche waren 2 Quadratfuss = 1858 *qcm* vergoldet, die aber von mehr oder weniger dichten, rostartigen Flecken überdeckt waren, und infolge davon erschien die Oberfläche je nach der Beleuchtung braun, rotbraun bis schwarz. Die Anordnung dieser Flecke erschien an einzelnen Stellen wie in parallelen Streifen, und zwischen diesen liessen sich kleine, blasenartige Erhabenheiten konstatieren.

Zur weiteren Untersuchung wurden mehrere Ausschnitte von 9 Quadratzoll = 85 *qcm* Oberfläche mit Hilfe einer Metallsäge herausgeschnitten.

Bei einer Behandlung dieser Oberflächen mit verdünntem Ammoniak oder mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure fand fast augenblicklich eine Einwirkung statt. Das Lösungsmittel nahm eine schwach bläuliche Farbe durch Spuren von aufgelöstem Kupferoxyd an, während sich

zugleich von der Oberfläche ein schwarzes Pulver ablösen liess, das mit Wasser abgespült oder noch besser, leichter mit Hilfe von Filtrierpapier abgewischt werden konnte. Die so gereinigte, vergoldete Oberfläche erschien nun frei von Rostflecken, doch machten sich dagegen die erwähnten Streifen und die kleinen blasenartigen Erhabenheiten mehr bemerkbar.

Das abgeschlämmte oder abgewischte schwarze Pulver konnte gesammelt und eingehender untersucht werden, wobei sich herausstellte, dass es aus Schwefel, Kupfer, Kohle, Sand, Ton und Spuren von Gold bestand. Die Gegenwart von Quecksilber und Phosphor konnte im Pulver nicht nachgewiesen werden. Wurden derartig gereinigte vergoldete Oberflächen für längere Zeit der direkten Einwirkung der Luft ausgesetzt, so traten nach und nach die früheren Flecke wieder sichtbarer hervor. Dieses Wiederauftreten der Flecke erfolgte viel rascher bei einer etwas gesteigerten Temperatur.

Vier mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure gereinigte Platten wurden mit verdünnter Salpetersäure unter Anwendung von Wärme so lange behandelt, bis die Auflösung des Kupfers erfolgt war, so dass schliesslich nur Goldblättchen zurückblieben, die nach dem Auswaschen und Trocknen dem Gewichte nach bestimmt werden konnten. Aus diesen Zahlenwerten ergab sich das Gewicht des unreinen Goldes pro Quadratfuss zu

10,2 — 9,0 — 6,9 — 8,6 *g*, also im Mittel zu 8,7 *g* Gold.

Der Analyse nach bestanden diese Goldblättchen aus

					Mittel
Gold	88,9 %	91,1 %	90,0 %	90,8 %	90,2 %
Kupfer . . .	1,4 «	5,9 «	6,8 «	4,7 «	4,6 «
Quecksilber . .	9,7 «	3,0 «	3,2 «	5,3 «	5,2 «
					100,0 %

Aus einer Zusammenstellung des obigen Mittelwertes von 8,7 *g* mit den Mittelzahlen der prozentischen Zusammensetzung ergibt sich, dass 100 Teile des unreinen Goldes 89,6 Teile Gold enthalten. Hieraus folgt, dass sich die Vergoldung der Kupferplatten zu 17,4 *g* pro Quadratfuss herausstellt, während dem Kontrakte nach nur 17,08 *g* bestimmt waren. Somit eine gewaltige Verschwendung an Gold, zu der noch der Verlust an Gold hinzugerechnet werden muss, der bei der Ausführung der Feuervergoldung unvermeidlich ist. Diese Goldblättchen hatten auf der

unteren Fläche eine dunkelbraune Farbe und bei durchfallendem Licht erschienen sie siebartig durchlöchert. Wenngleich schon ein flüchtiger Vergleich der soeben aufgeführten Resultate der Analyse der Goldblättchen mit den oben als Resultate der Analyse von Goldblättchen der früheren Festungsspitze erhaltenen in schlagendster Weise darlegt, dass das Schwarzwerden vergoldeter Kupferplatten als Folge eines Überhitzens der Platten während des Abrauchens des aufgetragenen Goldamalgams angesehen werden muss, so entschloss ich mich dennoch zu folgenden, speziellen Versuchen.

Versuche mit vergoldeten Kupferplatten von 9 Quadrat-Zoll.

Drei Kupferplatten von 9 Quadrat-Zoll A, B, C wurden mit je 0,534 *g*, das heisst 8,54 *g* Gold pro Quadratfuss im Feuer vergoldet und poliert. Dem äusseren Aussehen nach zeigte die vergoldete Platte A eine schwach rötliche Färbung, während die Platten B und C sich durch die reinste Goldfarbe auszeichneten. Die Platten A und B wurden zu folgenden Parallelbestimmungen verwendet, die wir hier der besseren Übersicht wegen neben einander hinstellen.

	A	B
Gewicht der vergoldeten Platten	72,8 *g*	74,0 *g*

Die Platten wurden mit Hilfe einer Metallsäge halbiert.

	A $^1/_2$	B $^1/_2$
Gewicht der halben Platte	36,484 *g*	36,750 *g*
Gewicht der Goldblättchen nach der Behandlung mit Salpetersäure	0,461 «	0,303 «
Goldquantum pro 9 Quadrat-Zoll	0,922 «	0,606 «
« « Quadratfuss	14,7 «	9,73 «

Die untere Seite des Goldblättchens von A $^1/_2$ zeigte eine starke Kupferfarbe, was auch schon der Farbe der Vergoldung nach zu erwarten war und als Folge eines Überhitzens der Platte beim Abrauchen des Amalgams angesehen werden muss.

Das Goldblättchen A $^1/_2$ enthält

Gold . . .	82,1 %
Kupfer . .	1,4 «
Quecksilber .	16,5 «
	100,0 %

Die rückständigen halben Platten A $^1/_2$ und B $^1/_2$ wurden wieder halbiert, so dass 4 Platten von je 2,25 Quadratzoll erhalten wurden.

A $^1/_4$ und B $^1/_4$ wurden dem Gewicht nach bestimmt und darauf einer langsam steigenden Temperatur ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde das Erhitzen unterbrochen und nach dem Abkühlen das Gewicht der Platten wieder bestimmt.

Es ergab sich Gewicht	A $^1/_4$	B $^1/_4$
	18,636 *g*	18,820 *g*
Gewicht nach dem Erhitzen bei 120 ^{0}	dasselbe	18,810 «
« « « « « 130 ^{0}	18,618 *g*	18,792 «

Die Temperatur wurde bis auf 200 ^{0} gesteigert, allein trotz eines 6-stündigen Erhitzens trat keine Gewichtsveränderung ein.

Infolge des anhaltenden Erhitzens der Platten bei einer Temperatur zwischen 180 ^{0} — 200 ^{0} nahmen die vergoldeten Oberflächen ein mattes Aussehen an, während die untere Seite der Kupferplatte schwarz anlief infolge des Oxydationsprozesses des Kupfers.

Der Gewichtsverlust, den beide Platten erlitten, der in der Wirklichkeit etwas höher hätte sein müssen, wenn nicht gleichzeitig die Oxydation des Kupfers stattgefunden hätte, lässt sich nur auf eine Verflüchtigung des Quecksilbers zurückführen.

Berechnet man nach den angegebenen Zahlen den Verlust für einen Quadratfuss, so finden wir für A 1,15 *g* und für B 1,79 *g* Quecksilber.

Die Kupferplatten A $^1/_4$ und B $^1/_4$ wurden darauf mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Kupfers behandelt, und als Resultat ergaben sich 2 Goldblättchen, deren untere Fläche eine dunkle Kupferfarbe zeigten, während die oberen Flächen nur ein mattes Aussehen hatten. Diese Goldblättchen, bei durchfallendem Lichte gesehen, erschienen überaus stark siebartig durchlöchert.

In der Praxis wird zur Feuervergoldung ein Amalgam aus 1 Teil Gold mit 2—3 Teilen Quecksilber benutzt Bei Anwendung von Gold in Pulverform erfolgte die Amalgamierung bei Zimmertemperatur überaus langsam; beim Erwärmen im Wasserbade löste sich das Gold rasch auf, und das so erhaltene Amalgam bildete nach dem Erkalten eine harte bräunliche Masse die bei näherer Untersuchung alle Zeichen kristallinischer Struktur erkennen liess. Dieses Amalgam wurde in einem Achatmörser zerrieben und darauf in einer Glasröhre einer langsam steigenden Temperatur ausgesetzt. Bei einer Temperatur von + 170^0

entwickelten sich die ersten Quecksilberdämpfe, doch nur Spuren, die sich in den kälteren Teilen der Glasröhre wieder absetzten. Zwischen $+ 180^0$ und $+ 210^0$ erfolgte eine starke Verflüchtigung des Quecksilbers, die aber nach einiger Zeit vollständig aufhörte. Das rückständige Goldamalgam besass eine reine, matte Goldfarbe und dabei ein kristallinisches Gefüge.

Dieser Rückstand wurde schliesslich in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas stark geglüht. Es verflüchtigten sich die letzten Anteile von Quecksilber unter Hinterlassung eines reinen Goldes mit deutlich kristallinischem Gefüge.

Dieser Versuch wurde unter Anwendung von 6,620 *g* Goldamalgam wiederholt, wobei sich ergab, dass das Amalgam bestand aus

Gold . . .	1,661 *g*	oder	24,8 %
Quecksilber .	5,019 «	«	75,2 «
	6,680 *g*		

Schon bei einer Temperatur von $+ 120^0$ zeigten sich die ersten Spuren von Quecksilberdampf, doch nach und nach musste die Temperatur bis auf $+ 218^0$ gesteigert werden. Die Verflüchtigung von Quecksilber liess schliesslich ganz nach, und nach dem Erkalten ergab, sich dass 4,636 *g* Quecksilber abdestilliert worden waren, während 2,044 *g* eines Goldamalgams von blass goldgelber Farbe hinterblieben.

Das Erhitzen des Rückstandes bei einer Temperatur von $+ 210^0$ wurde fortgesetzt, allein ein weiterer Verlust an Quecksilber liess sich nicht konstatieren. Schliesslich wurde der Rückstand im Strom von Wasserstoffgas geglüht, und es ergab sich, dass das Amalgam bestand aus

Gold . . .	1,661 *g*	oder	81,26 %
Quecksilber .	0,383 «	«	18,74 «

Zum Abschluss dieser Versuche wurde ein Ausschnitt der vergoldeten Kupferplatte der Sühnekirche gleichzeitig mit einer galvanisch vernickelten Kupferplatte unter einer Schutzdecke von Kohlenpulver in einer eisernen Schale, während Wochen, einer höheren Temperatur bis $+ 250^0$ ausgesetzt. Der Erfolg war, wie zu erwarten, folgender. Die Oberfläche der vergoldeten Platte hatte eine glänzende Kupferfarbe mit einzelnen schwarzen Streifen angenommen, zwischen welchen sich die kleinen schon früher erwähnten Goldbläschen sichtbar machten. Das Gewicht der Platte hatte um 0,028 *g* abgenommen. Die vernickelte

Platte zeigte dagegen weder an Gewicht, noch in Bezug auf den Glanz und die Farbe eine Veränderung.

Die Kupferplatte hinterliess nach der Behandlung mit Salpetersäure ein Goldblättchen, das stark durchlöchert und dessen untere Seite stark dunkelbraun gefärbt war. Der Analyse nach bestand dieses Goldblättchen aus

Gold . . .	87,8 %
Kupfer . .	8,4 «
Quecksilber .	3,8 «
	100,0 %

Vergleichen wir diese Zahlen mit dem Mittelwert der Analysen der Goldblättchen von der vergoldeten Kupferplatte der Sühnekirche (Seite 120), so stellt sich eine entschiedene Zunahme des Kupfergehalts bei gleichzeitiger Abnahme des Quecksilbergehalts heraus.

Alle Versuche, die mit der vergoldeten Kupferplatte der Sühnekirche unternommen und durchgeführt waren, bestätigten in evidentester Weise meine schon früher (Seite 115 und folgende) ausgesprochene Ansicht über die Feuervergoldung und veranlassten mich, in meinem Bericht an die Baukommission in St. Petersburg mich dahin auszusprechen, dass das einzige radikale Mittel zur Wiederherstellung der Vergoldung der Kupferplatten der Sühnekirche in einer Entgoldung und Wiedervergoldung der Kupferplatten bestände. Die gegenwärtigen Platten müssten auseinandergenommen und das Gold durch Abschaben und durch Behandlung mit Salpetersäure etc. wiedergewonnen werden, um zur neuen Vergoldung wieder in Anwendung zu kommen. Ob man zur Wiedervergoldung der Platten der galvanischen oder der alten Feuervergoldung den Vorzug geben soll, liess ich dahingestellt, nur hob ich hervor, dass pro Quadratfuss Kupferplatte nicht mehr als 1 Solt = 4,27 *g* Gold zu verwenden wäre.

So mein Vorschlag. Die Baukommission beschloss aber unter den gegenwärtigen Verhältnissen die vergoldeten Kupferplatten der Kuppel nur durch einfaches Abwaschen vom Kupferoxyd zu befreien und darauf die so gereinigten Oberflächen durch die Überstreichung mit einem Lack vor den ferneren Einwirkungen der Atmosphäre zu schützen. Auf wie lange dieses Schutzmittel vorhalten wird, müssen wir der Zeit überlassen.

Tiflis, Juni 1906.

Mitteilungen aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.

I. Über den gegenwärtigen Stand der Verwendung des Azetylens als analytisches Fällungsreagens.

Von

H. Erdmann.

Trotz zahlreicher Versuche, den gasförmigen Schwefelwasserstoff als analytisches Reagens durch andere Substanzen wie dithiokarbaminsaures Ammonium [1]), Thioessigsäure [2]), reduzierende [3]) und oxydierende Stoffe [4]) zu ersetzen [5]), ist wohl in den meisten analytischen Laboratorien von einer Abnahme der Zahl der Schwefelwasserstofffällungen noch kaum etwas zu verspüren. Dabei ist doch über die Widerwärtigkeit und Gesundheitsschädlichkeit dieses Reagenses nur eine Stimme. Und die Schärfe der dadurch erzielten Scheidungen lässt in manchen Fällen auch viel zu wünschen übrig.

»Alle Lehrenden und Lernenden der analytischen Chemie«, so drücken sich Schiff und Tarugi aus, »kennen die vielfachen Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung des Schwefelwasserstoffs in den Unterrichtslaboratorien mit sich bringt«. . . . »Zu den zeitraubendsten und unangenehmsten Operationen des von Bergmann stammenden und von Fresenius verbesserten, allgemein üblichen Trennungsverfahrens«, so urteilt noch ganz neuerdings Ebler, »gehört die Fällung der Sulfide der Kupfergruppe mit gasförmigem Schwefelwasserstoff«.

Gegenüber diesen Tatsachen konnte ich nun schon gegen Ende des Jahres 1904 feststellen, dass im Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin mehr als die Hälfte aller früher notwendig gewesenen Schwefelwasserstofffällungen durch ein

---

[1]) J. Klein, Repert. f. analyt. Chemie **7**, 629 (1887) und Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. **8**, 289 (1898); diese Zeitschrift **28**, 90.

[2]) R. Schiff u. N. Tarugi, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 3437 (1894); diese Zeitschrift **34**, 456.

[3]) Knövenagel u Ebler, Über die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 3055 (1902).

[4]) Ebler, Zeitschrift f. anorg. Chemie **48**, 61–85 (1906).

[5]) H. Böttticher, diese Zeitschrift **43**, 99; vergl. auch Daitz, daselbst **45**, 92.

unschädliches und sehr bequem anzuwendendes neues Reagens überflüssig geworden sind.[1]) Es handelt sich um die Verwendung des Azetylens als Fällungsmittel für Metallsalzlösungen. Seitdem sind mit dem neuen analytischen Hilfsmittel auch weiterhin die besten Erfahrungen gemacht worden, und es sollen daher im folgenden die in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methoden unter Beigabe der nötigen Beleg-Analysen genauer beschrieben werden.

Von besonderer praktischer Wichtigkeit ist der Nachweis, dass das Kupfer bei Gegenwart fast aller anderen Metalle nach unserem Verfahren momentan glatt und vollständig in einer spezifischen, keine Begleitmetalle mitreissenden Form niedergeschlagen wird, welche sehr schnell die Wägung als Kupferoxyd oder auch als Elektrolytkupfer gestattet. (Vergleiche die folgende zweite Mitteilung.) Nur Silber und Quecksilber (sowie Gold, Palladium und Osmium) müssen vor der Kupferfällung entfernt werden; das hat aber nicht die mindeste Schwierigkeit.

Dadurch vereinfacht sich die qualitative und namentlich die quantitative Analyse sämtlicher Kupfererze und Kupferfabrikate, der Fahlerze, Rotgültigerze u. a. m., der Silber- und Nickel-Münzen oder sonstigen -Legierungen, der Messing- und Rotgussproben, des Neusilbers und sämtlicher Bronzen ganz ausserordentlich. Als eine besondere Annehmlichkeit wird dabei noch empfunden, dass die wertvollsten Bestandteile zuerst ermittelt werden, während die weniger edeln Begleitmetalle, namentlich Blei, Antimon, Arsen, die Metalle der Eisengruppe sowie auch das Zinn und das Wismut nach Belieben in Lösung gehalten werden können. Die Abscheidung und quantitative Ermittlung aller dieser dem Werte oder der Menge nach zurücktretenden Bestandteile kann also je nach Bedürfnis zurückgestellt werden und in vielen rein praktischen Zwecken dienenden Analysenreihen wohl auch ganz unterbleiben.

Was die Darstellung und Reinigung des Azetylengases anbetrifft, so bedienen wir uns eines Bucher'schen Entwicklers[2]). Der daran

[1]) Über den gegenwärtigen Stand der Verwendung des Azetylens im analytischen Laboratorium, Experimentalvortrag gehalten auf der VI. Hauptversammlung des deutschen Azetylenvereins zu Berlin am 4. Dezember 1904, Zeitschrift f. Kalziumkarbidfabrikation 9, 13 (1905).

[2]) Abbildung und Beschreibung dieses Entwicklers findet sich in Erdmann's Lehrbuch der anorganischen Chemie (4. Auflage Braunschweig 1906) S. 442 und 443. Sehr wichtig ist, dass das Gas in ganz kaltem Prozess erzeugt, in einem Gasbehälter gesammelt und erst dann je nach dem Verbrauch den Reinigungsapparaten zugeführt wird.

anschliessende Gasbehälter von $^1/_2$ *cbm* Inhalt genügt selbst für das grösste analytische Laboratorium. Hinter dem Gasbehälter befindet sich ein kleiner Reiniger mit stark basischem Chlorkalk, von dem aus die Leitungsröhren sich mit der nötigen Anzahl von Gasauslässen in die einzelnen Arbeitssäle verteilen. Damit diese Rohre nicht mit gewöhnlichen Gasleitungen verwechselt werden, sind sie durch farbigen Anstrich gekennzeichnet. Vor die Erlenmeyerkolben, in denen die Fällung stattfinden soll, schaltet man je eine Waschflasche mit Bleiazetatlösung.[1]) Für qualitativen Kupfernachweis bedienen wir uns noch bequemer einer Lösung von Azetylen in Wasser; ihre Stärke und Wirksamkeit entspricht ungefähr der des Schwefelwasserstoffwassers. Sollen quantitative Analysen in einem Raume ausgeführt werden, welcher keine Azetylenleitung besitzt, so ziehen wir, um die Flüssigkeiten nicht durch Verwendung von Azetylenwasser übermäfsig zu verdünnen, eine Lösung von Azetylen in Azeton vor. Von einer gesättigten Azetonlösung (1 *cc* = 0,1 *g* CuO) genügen etwa 5 *cc* für eine quantitative Analyse. Zur Bequemlichkeit derjenigen Laboratorien, welche keine Azetylenleitung besitzen, hält die Firma Kahlbaum in Berlin eine solche konzentrierte Azetylenlösung vorrätig.

Über andere analytische Anwendungen des Azetylens[2]), minder wichtig als die Fällung des Kupfers, aber in Spezialfällen von erheblichem Nutzen, handelt die dritte und vierte Mitteilung. Damit scheint aber seine Verwendung als Fällungsreagens noch keineswegs erschöpft. Speziell der Umstand, dass das Azetylensilber in Ammoniak unlöslich ist, dürfte der analytischen Anwendung, zum Beispiel zur Scheidung des Silbers vom Blei, sehr wohl fähig sein. Auch das charakteristische Verhalten des Quecksilbers zum Azetylen, so viel dasselbe sonst auch studiert wurde[3]), ist bisher merkwürdigerweise weder in der qualitativen noch in der quantitativen Analyse verwertet worden.

---

[1]) Jedes für Lichtanlagen erzeugte Azetylen ist für die analytischen Zwecke direkt verwendbar, wenn es vorher durch eine Waschflüssigkeit geleitet wird, die in 100 *cc* Wasser etwa 50 *g* Bleiazetat enthält, wodurch eventuell noch vorhandene Verunreinigungen zurückgehalten werden.

[2]) Vergl. auch Erdmann und O. Makowka, die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Azetylen; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 2694 (1904).

[3]) Vergl. zum Beispiel Erdmann und Köthner: Einige Beobachtungen über Azetylen und dessen Derivate; Zeitschrift f. anorg. Chemie **18**, 48 u. 53 ff. (1898); Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 2783 (1898); **32**, 874 (1899).

II. Die Bestimmung und Scheidung des Kupfers durch Fällung der Cuprosalze mit Azetylen.

Von

H. Erdmann und O. Makowka.

Wie nach Ilosvay[1]) eine mittels Hydroxylamin reduzierte Kupfersalz-Lösung geeignet ist, Azetylen zu erkennen und zu bestimmen, so kann auch umgekehrt Azetylen zur Bestimmung des Kupfers in einer solchen Lösung mit Erfolg verwandt werden, und zwar sowohl in ammoniakalischer (erforderlichenfalls weinsäurehaltiger) wie in schwach saurer Lösung.

Leitet man Azetylen, das zuvor gereinigt und mit Bleiazetat-Lösung gewaschen ist, in eine mit salzsaurem Hydroxylamin entfärbte, schwach ammoniakalische Kupfersalz-Lösung, so tritt sofort eine rotbraune, flockige Fällung von Azetylenkupfer ein, die sich namentlich beim Schütteln und gelinden Anwärmen in warmem Wasser rasch zu Boden setzt, leicht filtrierbar ist und sich mit heissem Wasser gut auswaschen lässt.

Dieser Niederschlag stellt, falls die Reduktion mittels Hydroxylamins vollständig war, das sogenannte Cuproazetylen oder Kupferazetylür von der Zusammensetzung $C_2H_2Cu_2O$ dar.[2])

Eine Probe des gut ausgewaschenen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Niederschlages ergab aus 0,4352 *g* Substanz beim Zersetzen mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgenden Glühen 0,4074 *g* CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_2H_2Cu_2O$ = 167,9	
Cu 75,11	74,80 %

Eigenschaften des Cuproazetylens $C_2H_2Cu_2O$.

Das Cuproazetylen ist in Alkalien und schwachen Säuren unlöslich, daher auch aus essigsaurer oder weinsaurer Lösung fällbar, löslich dagegen in Cyankalium und kann in dieser Lösung auch zur Elektrolyse verwandt werden. Dies sind grosse Vorzüge gegenüber dem aus dem Cuprisalze gefällten schwarzen Kupferazetylid Söderbaums[3])

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 2697 (1899); diese Zeitschrift **40**, 123.

[2]) Blochmann, Annalen d. Chemie **173**, 174 (1874); diese Zeitschrift **13**, 326.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 760 (1897). — Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar 1900, Band 25, Afd. II, No. 5.

$12\,(C_2\,Cu)\,H_2\,O$, welches in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, selbst in der Wärme erst allmählich entsteht und für die analytische Verwendung noch die unangenehme Eigenschaft hat, an den Glaswänden sehr fest zu haften.

Das Cuproazetylen ist an der Luft beständiger als Schwefelkupfer und hält sich in einer mit Azetylengas gesättigten Lösung ganz unverändert. Der ausgewaschene Niederschlag beginnt sich freilich nach mehrstündigem Stehen an der Luft allmählich unter Bildung löslicher Salze zu oxydieren, wobei durch Oxydation unter Wasseranlagerung Azetate entstehen, was sich im Endergebnis durch die Gleichung formulieren lässt:

$$2\,Cu_2\,C_2\,H_2\,O + H_2\,O + 4\,O = (CH_3\,COO)_2\,Cu + 3\,Cu\,O.$$

Nach zwei- bis dreistündigem Stehen des auf dem Filter ausgewaschenen Niederschlages konnte indessen auch mittels Essigsäure noch keine Spur von Kupfer herausgelöst werden. In Gemeinschaft mit dem ammoniakalischen Filtrat dagegen beginnt bei Luftzutritt bald eine langsam fortschreitende Umsetzung und Wiederauflösung, die sich durch die blaue Farbe des Cupriammoniumsalzes kenntlich macht. Das Durchleiten einiger Blasen Azetylengas genügt aber auch hier, um die Fällung wieder vollständig zu machen.

Beleg-Analyse: Kupfervitriol.

1,3140 *g* $CuSO_4 . 5\,H_2O$, gelöst in 100 *cc* Wasser, wurden versetzt mit 10 *cc* Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,96 und 5 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, worauf Entfärbung der blauen Lösung eintrat, darauf im verschliessbaren Erlenmeyer-Kölbchen etwa 15—20 Minuten mit Azetylengas behandelt. Der leicht zusammenballende [1]) rote Kupfer-Azetylen-Niederschlag wurde dann abgesaugt und mit warmem und kaltem Wasser ausgewaschen, dem zweckmäfsig etwas Azetylenwasser zugefügt wird. Im Filtrat konnte Kupfer nicht nachgewiesen werden.

Der ausgewaschene noch feuchte Niederschlag wurde nun samt Filter quantitativ in einen Porzellantiegel von zirka 75 *cc* Inhalt gebracht, mit einem Glasstabe zusammengedrückt und, mit 10—15 *cc*

[1]) Setzt sich der Niederschlag haftend an die Wand an, so war die Reduktion unvollständig. Die Fällung ist trotzdem quantitativ. Bei Anwesenheit der genügenden Menge Hydroxylamin ist der Niederschlag sehr leicht auf das Filter zu bringen.

verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine langsame Zersetzung eintritt. Sobald die anfänglich bemerkbare Gasentwickelung nachgelassen hat, werden noch etwa 5—10 Tropfen konzentrierte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,52 zugesetzt, worauf der Tiegelinhalt zur Trockene eingedampft wird. Dabei hinterbleibt ein grüner Rückstand von Kupfernitrat nebst den Zersetzungsprodukten des Filters. Dieser Rückstand wird nun über freier Flamme, eventuell unter Zusatz von etwas Oxalsäure zur Reduktion der nitrierten Filterrückstände, die bei raschem Erhitzen leicht zu kleinen Verpuffungen und somit zu Verlusten Anlass geben können, verglüht und das zurückbleibende Kupferoxyd bestimmt.

Die Zersetzung des noch feuchten Azetylenkupfers ist deshalb wichtig, weil das trockene Azetylür beim unvorsichtigen Erhitzen explodiert, wohingegen die Zersetzung mittels Salpetersäure vollkommen ruhig und ohne Gefahr eines Verlustes verläuft.

Schwefelsäure und Salzsäure haben sich für diesen Zweck ungeeigneter erwiesen, da die verdünnten Säuren nicht genügend einwirken, während konzentrierte Schwefelsäure leicht explosionsartige Zersetzungen herbeiführt. Dagegen kann zur ruhigen Zersetzung des feuchten Niederschlages auch Oxalsäure in feinen Kristallen oder in konzentrierter Lösung verwandt werden, wobei im vorliegenden Falle zirka 3—4 *g* Oxalsäure erforderlich sind. Es ist nur dafür Sorge zu tragen, dass die Oxalsäure zu inniger Berührung mit dem Azetylenkupfer gelangt, um zersetzend einwirken zu können.

1,3140 *g* gaben 0,4175 *g* CuO entsprechend 0,3346 *g* Cu.

Berechnet für:	Gefunden:
$CuSO_4 + 5H_2O = 247{,}9$	
Cu 25,46	25,38.

Als Ersatz für das Hydroxylamin wurde von anorganischen Reagenzien noch Jodkalium, arsenige Säure und schweflige Säure in Betracht gezogen. Unterphosphorige Säure fällt das Kupfer bereits für sich vollständig, während phosphorige Säure ein etwas zu schwaches Reduktionsvermögen aufwies. Von organischen Stoffen ergeben Hydrazin, Hydrochinon und Pyrogallol zwar eine genügende Reduktionswirkung, bieten jedoch auch keine ersichtlichen Vorteile, während die genannten anorganischen Substanzen die Reinheit des Niederschlages beeinträchtigen und die Einfachheit der weiteren Behandlung gefährden. Wir empfehlen daher in erster Linie das Hydroxylaminchlorhydrat.[1])

[1]) Vergl. aber auch unten Seite 140.

Trennung des Kupfers von den Metallen.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode bei der Analyse kupferhaltigen Materials gegenüber derjenigen Söderbaums ergibt sich daraus, dass dieselbe in Gegenwart aller durch Azetylen nicht fällbaren Metalle durchführbar ist. Diese üben auf die Fällung des Cuproazetylens keinen Einfluss aus, während die Fällung des Söderbaum'schen Azetylids bereits durch grössere Mengen Ammoniak beeinträchtigt, beziehungsweise verhindert wird. Auch ist der für diesen Fall von Söderbaum gemachte Zusatz von schwefliger Säure unvorteilhaft, da infolgedessen stets wechselnde Mengen von Schwefel von dem Kupferniederschlage zurückgehalten werden.

Die beiden bekannteren, mittels Azetylens fällbaren Metalle Silber und Quecksilber werden vorher entfernt, und zwar das Silber in bekannter Weise mit Salzsäure und das Quecksilber zweckmäfsig mit phosphoriger Säure.

Die Abscheidung des Quecksilbers gestaltet sich folgendermafsen:

0,3366 *g* $HgCl_2$, gelöst in 25 *cc* Wasser, zusammen mit 0,3698 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$, ebenfalls in 25 *cc* Wasser, wurden mit etwa 1 *g* phosphoriger Säure zum Kochen erhitzt, worauf sich alles Quecksilber als Chlorür ausschied, das filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet und gewogen wurde.

Das Filtrat wurde mit 10 *cc* Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,96 und mit 1 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, worauf die vorher blaue Lösung sich entfärbte, und dann mit Azetylen bis zur vollständigen Ausfällung des Cuproazetylens behandelt.

Der Niederschlag wurde in gleicher Weise wie der auf Seite 129 beschriebene ausgewaschen, mit Salpetersäure zersetzt und geglüht.

Die Analyse ergab:

Aus 0,7064 *g* Substanz, bestehend
aus 0,3698 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$ und
0,3366 *g* $HgCl_2$. entsprechend:

0,0995 *g*	CuO	=	0,0795 *g*	Cu	= 11,28 % Cu
0,2925 „	HgCl	=	0,2485 „	Hg	= 35,19 „ Hg

wurden erhalten:

0,1000 „	CuO	=	0,0799 „	Cu	= 11,31 „ Cu
0,2930 „	HgCl	=	0,2490 „	Hg	= 35,26 „ Hg

Die Niederschläge erwiesen sich frei von Beimengungen.

I. Trennung von den Alkalien.

Die Gegenwart von Alkalisalzen ist ohne Einfluss auf die Kupferazetylen-Fällung, wie sich aus der Analyse von Kupferkaliumsulfat ergibt.

Aus 1,0832 *g* $CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, entsprechend: 0,1950 *g* CuO gleich 0,1558 *g* Cu = 14.38 % und 0.2309 *g* K_2O = 21,32 %. gelöst in 50 *cc* Wasser und versetzt mit 10 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylamin lösung vorerwähnter Konzentration, wurden nach der Azetylen-Methode erhalten:

0,1940 *g* CuO = 0,1550 *g* Cu = 14,31 %
0,2290 „ K_2O = 21,14 %.

Der Kupferniederschlag erwies sich frei von Alkali, das Alkali frei von Kupfer. Die Gegenwart freien Alkalis ist in so fern von Einfluss, als in einer solchen alkalisch weinsauren Kupferlösung bereits auf Zusatz von Hydroxylamin die Ausfällung des Kupfers erfolgt.

II. Trennung von den alkalischen Erden und vom Magnesium.

a) Kupfer und Erdalkalimetalle.

Die Salze der alkalischen Erden erfordern nur hinsichtlich der Möglichkeit einer Karbonat-Bildung in der ammoniakalischen Flüssigkeit einige Berücksichtigung. Es ist daher ein nachträgliches Auswaschen des Kupferazetylen-Niederschlages mit verdünnter Essigsäure zweckmäfsig, oder aber man fällt mit Azetylen in schwach essigsaurer Lösung.

Im Filtrat werden die alkalischen Erden nach der Alkohol-Trennungs-Methode abgeschieden und als Sulfate, beziehungsweise als Oxyde bestimmt.

Analyse:

0,3960 *g* $CuCl_2$
0,2618 „ $BaCl_2$
0,1990 „ $SrCl_2$
0,1400 „ $CaCl_2$ zusammen

0,9968 *g* Substanz, gelöst in 125 *cc* Wasser, entsprechend:

0,2344 *g* CuO = 0,1873 *g* Cu = 18,79 %
0,1727 „ Ba = 17,32 „
0,1100 „ Sr = 11,04 „
0.0506 „ Ca = 5,07 „

wurden versetzt mit 10 *cc* Ammoniak und 3 *cc* Hydroxylaminlösung und ergaben nach der Azetylenbehandlung, nachdem das Azetylenkupfer mit zirka 20—30 *cc* einer 2-normalen Essigsäure ausgewaschen war:

0,2348 *g*	CuO	= 0,1876 *g*	Cu	= 18,82 %
0,2932 „	$BaSO_4$	= 0,1726 „	Ba	= 17.31 „
0,2285 „	$SrSO_4$	= 0,1090 „	Sr	= 10,94 „
0,0735 „	CaO	= 0,0512 „	Ca	= 5,18 „.

Die Erdalkali-Niederschläge erwiesen sich ohne Beimengung von Kupfer. Falls für eine Bestimmung die Hydrate der Erdalkalien vorliegen, so werden diese in lösliche Salze verwandelt und wie im vorliegenden Falle bestimmt.

b) Kupfer und Magnesium.

Die Trennung des Kupfers vom Magnesium ist analog der von den alkalischen Erden; bei der Beleg-Analyse wurde diese in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen.

Im Filtrat wurde Magnesium in üblicher Weise als Pyrophosphat bestimmt.

Analyse:

0.6138 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und
0,1564 „ $MgSO_4$, zusammen:
0,7702 *g* angewandte Substanz, entsprechend:
0,1956 „ Cu = 25,40 %
0.0524 „ MgO = 6,80 „

gelöst in 75 *cc* Wasser, versetzt mit 10 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung und nach der Entfärbung, die stets in der ammoniakalischen Lösung erfolgt, mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, ergaben nach dieser Methode:

0,1950 *g* CuO = 25,32 %
0,1436 „ $Mg_2P_2O_7$ = 0,0517 *g* MgO = 6,71 %.

Die Niederschläge zeigten keine Verunreinigung.

III. Trennung von Kadmium und der Schwefelammonium-Gruppe.

a) Kupfer von Kadmium.

Die Kupferfällung wird wie bei den alkalischen Erden ausgeführt. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht ebenfalls mit schwach essigsäurehaltigem Wasser.

Im Filtrat wird durch Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Kalium das Kadmium als Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und
0,2290 „ $CdCl_2 . . 2 H_2O$, zusammen:
0,8410 *g* Substanz, entsprechend;
0,1950 „ CuO = 23,19 %
0.1340 „ CdO = 15,94 „

gelöst in 75 *cc* Wasser und versetzt mit 10 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung, ergaben:

0,1954 *g* CuO = 23.23 %
0,1326 „ CdO = 15,76 „.

Die Niederschläge waren frei von Verunreinigungen.

b) Kupfer von Zink.

Die Trennung erfolgt analog der von Kadmium, nur dass ein Auswaschen des Kupferniederschlages mit saurem Wasser nicht erforderlich ist, da eine Bildung von unlöslichem Zinkkarbonat nicht eintritt.

Das Filtrat wird mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht und das Zink durch Einleiten von Kohlensäure nach weiterem Erhitzen als basisches Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und
0,3585 „ $ZnSO_4 . 7 H_2O$, zusammen:
0,9705 *g* Substanz, entsprechend:
0.1950 „ CuO = 20,10 %
0,1015 „ ZnO = 10,46 „.

gelöst in 75 *cc* Wasser und versetzt mit 10 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung, ergaben:

0,1944 *g* CuO = 20,03 %
0,1006 „ ZnO = 10,36 „.

Die Niederschläge erwiesen sich als rein.

c) Kupfer von Aluminium.

Die Anwesenheit der durch Ammoniak fällbaren Metalle macht in der ammoniakalischen Lösung einen Zusatz von Weinsäure, beziehungsweise Zitronensäure erforderlich, die die Bildung komplexer Salze herbeiführen und dadurch eine Fällung verhindern; oder aber die Azetylenfällung wird in essigsaurer Lösung ausgeführt, nachdem die Reduktion des Kupfersalzes vorher in ammoniakalischer Flüssigkeit vorgenommen ist.

Im vorliegenden Falle wurde die Salzlösung mit Weinsäure versetzt und darauf Ammoniak und Hydroxylamin zugesetzt, worauf Azetylen in die entfärbte Lösung eingeleitet wurde.

Im Filtrat wurde dann die Weinsäure nach dem Eindampfen durch Glühen mit Soda und Salpeter zerstört und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Daraus wurde das Aluminium mittels Chlorammoniums und Ammoniaks in der Hitze gefällt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und
0 5550 „ $Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$ zusammen:
1.1670 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 16,71 %
0.0851 „ Al_2O_3 = 7,29 „

gelöst in 75 *cc* Wasser und mit 2 *g* Weinsäure, 15 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt, ergaben nach der Fällung:

0,1940 *g* CuO = 16,62 %
0,0846 „ Al_2O_3 = 7,25 „.

Die Niederschläge zeigten keine Beimischungen.

d) Kupfer von Chrom.

Chromoxydsalze können bei Gegenwart von Hydroxylamin vor Abscheidung des Kupfers durch Ammoniak gefüllt werden.[1])

Chromate werden durch Hydroxylamin in Chromoxydverbindungen übergeführt, während sie durch Azetylen nicht wesentlich verändert werden. Auf diese Weise ist aber eine vorherige Abscheidung und Trennung des Chroms in Gegenwart von Kupfer kaum durchführbar. Quantitativ erfolgt die Trennung des Kupfers von den Chromoxydverbindungen analog der von den anderen durch Ammoniak fällbaren Metallen in ammoniakalischer, weinsäurehaltiger Lösung, wobei durch Einwirkung von Hydroxylamin eine rotbraune Lösung erhalten wird.

Im Filtrat wird dann nach Zerstörung der Weinsäure durch Eindampfen und Verglühen mit Soda und Salpeter das Chromat in bekannter Weise bestimmt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 \quad . \; 5H_2O$
0,9020 „ $NH_4Cr(SO_4)_2 . 12H_2O$
1,5140 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 12,88 %
0,1435 „ Cr_2O_3 = 9,48 „,

gelöst in 75 *cc* Wasser und mit 2 *g* Weinsäure, 15 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt, wurden der Azetylenbehandlung unterworfen.

Das Filtrat wurde eingedampft, mit Soda und Salpeter geglüht, die Schmelze der Chromate nach der Methode von Jannasch[1]) mit Salzsäure aufgenommen und mit 10 *cc* Alkohol in der Siedehitze reduziert. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols unter Wasserzusatz wurde das Chrom mit Ammoniak in geringem Überschuss unter Zugabe von 5 *cc* Hydroxylaminlösung gefällt und durch Glühen in Oxyd übergeführt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**. 1786 (1893).

b) Kupfer von Zink.

Die Trennung erfolgt analog der von Kadmium, nur dass ein Auswaschen des Kupferniederschlages mit saurem Wasser nicht erforderlich ist, da eine Bildung von unlöslichem Zinkkarbonat nicht eintritt.

Das Filtrat wird mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht und das Zink durch Einleiten von Kohlensäure nach weiterem Erhitzen als basisches Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und
0,3585 „ $ZnSO_4 . 7 H_2O$, zusammen:
0,9705 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 20,10 %
0,1015 „ ZnO = 10,46 „.

gelöst in 75 *cc* Wasser und versetzt mit 10 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung, ergaben:

0,1944 *g* CuO = 20,03 %
0,1006 „ ZnO = 10,36 „.

Die Niederschläge erwiesen sich als rein.

c) Kupfer von Aluminium.

Die Anwesenheit der durch Ammoniak fällbaren Metalle macht in der ammoniakalischen Lösung einen Zusatz von Weinsäure, beziehungsweise Zitronensäure erforderlich, die die Bildung komplexer Salze herbeiführen und dadurch eine Fällung verhindern; oder aber die Azetylenfällung wird in essigsaurer Lösung ausgeführt, nachdem die Reduktion des Kupfersalzes vorher in ammoniakalischer Flüssigkeit vorgenommen ist.

Im vorliegenden Falle wurde die Salzlösung mit Weinsäure versetzt und darauf Ammoniak und Hydroxylamin zugesetzt, worauf Azetylen in die entfärbte Lösung eingeleitet wurde.

Im Filtrat wurde dann die Weinsäure nach dem Eindampfen durch Glühen mit Soda und Salpeter zerstört und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Daraus wurde das Aluminium mittels Chlorammoniums und Ammoniaks in der Hitze gefällt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und
0,5550 „ $Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$ zusammen:
1,1670 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 16,71 %
0,0851 „ Al_2O_3 = 7,29 „

gelöst in 75 *cc* Wasser und mit 2 *g* Weinsäure, 15 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt, ergaben nach der Fällung:

0,1940 *g* CuO = 16.62 %
0,0846 „ Al_2O_3 = 7.25 „ .

Die Niederschläge zeigten keine Beimischungen.

d) Kupfer von Chrom.

Chromoxydsalze können bei Gegenwart von Hydroxylamin vor Abscheidung des Kupfers durch Ammoniak gefällt werden. [1])

Chromate werden durch Hydroxylamin in Chromoxydverbindungen übergeführt, während sie durch Azetylen nicht wesentlich verändert werden. Auf diese Weise ist aber eine vorherige Abscheidung und Trennung des Chroms in Gegenwart von Kupfer kaum durchführbar. Quantitativ erfolgt die Trennung des Kupfers von den Chromoxydverbindungen analog der von den anderen durch Ammoniak fällbaren Metallen in ammoniakalischer, weinsäurehaltiger Lösung, wobei durch Einwirkung von Hydroxylamin eine rotbraune Lösung erhalten wird.

Im Filtrat wird dann nach Zerstörung der Weinsäure durch Eindampfen und Verglühen mit Soda und Salpeter das Chromat in bekannter Weise bestimmt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 \quad . \; 5H_2O$
0,9020 „ $NH_4Cr(SO_4)_2 . \; 12H_2O$
1,5140 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 12.88 %
0,1435 „ Cr_2O_3 = 9.48 „ ,

gelöst in 75 *cc* Wasser und mit 2 *g* Weinsäure, 15 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt, wurden der Azetylenbehandlung unterworfen.

Das Filtrat wurde eingedampft, mit Soda und Salpeter geglüht, die Schmelze der Chromate nach der Methode von Jannasch [1]) mit Salzsäure aufgenommen und mit 10 *cc* Alkohol in der Siedehitze reduziert. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols unter Wasserzusatz wurde das Chrom mit Ammoniak in geringem Überschuss unter Zugabe von 5 *cc* Hydroxylaminlösung gefällt und durch Glühen in Oxyd übergeführt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 1786 (1893).

Es wurde erhalten:

0,1942 *g* CuO = 12,83 %
0.1452 „ Cr_2O_3 = 9,59 „.

Das Kupfer erwies sich vollkommen frei von Chrom, das Chrom frei von Kupfer.

c) Kupfer von Mangan.

In der neutralen oder ammoniakalischen Lösung der Permanganate wird das Mangan bereits durch Einwirkung von Azetylen als Superoxydhydrat quantitativ gefällt. Der leicht filtrierbare und gut auswaschbare Niederschlag wird durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt und kann zur Bestimmung und Trennung des Mangans verwandt werden.

Die Gegenwart von Phosphorsäure beeinflusst die Genauigkeit dieser Manganbestimmungsmethode nicht; in einer phosphorsäurehaltigen Lösung konnte in dem Niederschlage Phosphorsäure nicht mehr nachgewiesen werden.

Auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat zu einer Permanganatlösung wird eine farblose Lösung von Manganoxydulsalzen erhalten, in der eine Kupfer-Mangan-Trennung mittels Azetylens in der üblichen Weise erfolgt.

Obwohl in einer Lösung von Mangansalzen in Gegenwart von Ammoniumverbindungen weder durch Ammoniak noch durch Azetylen eine Fällung erfolgt, so ist doch zwecks Trennung vom Kupfer ein Zusatz von Weinsäure vorzuziehen, zumal das Mangan auch bei Anwesenheit von Weinsäure im Filtrat mittels Wasserstoffsuperoxyds nach der Methode von Jannasch[1]) bestimmbar ist.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$
0,2338 „ $MnSO_4$
0,8458 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 23,06 %
0,1182 „ Mn_3O_4 = 13,98 %

gelöst in 75 *cc* Wasser, wurden mit 2 *g* Weinsäure, 15 *cc* Ammoniak, 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt und mit Azetylen behandelt.

Im ammoniakalischen Filtrat wurde das Mangan mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd gefällt und als Oxyduloxyd bestimmt.

Es wurde erhalten:

0,1956 *g* CuO = 23,12 %
0,1176 „ Mn_3O_4 = 13,91 %.

Die Niederschläge erwiesen sich als rein.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 24, 3204 u. 3945 (1891).

f) Kupfer von Eisen.

Eisenoxydsalze werden zwar durch Azetylen allmählich zu Oxydulsalzen reduziert, üben aber auf die Kupferazetylenfällung sonst keinen Einfluss aus und können analog den Aluminiumsalzen durch Zusatz von Weinsäure in ammoniakalischer Lösung gehalten werden. Oder aber man fällt das Kupfer in schwach essigsaurer Lösung und im Filtrat durch Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd das Eisen als basisches Azetat.

Analyse:

0,8622 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6 H_2O$
0,2755 „ $FeCl_3$
1,1377 *g* Substanz, entsprechend:
0.2320 „ $CuO = 20{,}39\,\%$
0,1388 „ $Fe_2O_3 = 12{,}20\,\%$.

Die Salze wurden in 100 *cc* Wasser gelöst, mit 3 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt und mit 10-prozentigem Ammoniak schwach alkalisiert, wobei die Reduktion des Kupfers sich durch Aufhellen der Flüssigkeit kenntlich macht, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Azetylen behandelt.

Nach der Fällung des Kupfers wurde das Filtrat, das nur wenig freie Essigsäure enthielt, erhitzt und unter Zusatz von etwa 10 *cc* einer mit Ammoniak neutralisierten zirka 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung das Eisen als basisches Ferriazetat gefällt und als Oxyd bestimmt.

Es wurde erhalten:

0,2318 *g* $CuO = 20{,}38\,\%$
0,1394 „ $Fe_2O_3 = 12{,}26$ „

Die Niederschläge zeigten keine Verunreinigung.

g) Kupfer von Nickel.

Die ammoniakalische Lösung wurde nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat direkt zur Kupferazetylen-Fällung verwandt.

Im Filtrat wurde durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak verdrängt und dann das Nickel unter Zusatz von Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd als Oxydhydrat gefällt. Die Fällung des Nickels in der ammoniakfreien alkalischen Flüssigkeit mittels Hydroxylaminchlorhydrats nach der Methode von Jannasch[1]) ist hierbei ebenfalls durchführbar. Überschüssiges Ammoniak verhindert diese Fällung.

---

[1]) Ber. d. deusch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 2334 (1893).

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$
0,3574 „ $NiSO_4 . 7 H_2O$
0,9694 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ CuO = 20,12 %
0,0748 „ Ni = 7,71 „
ergaben: 0,1955 „ CuO = 20.17 „
0,0755 „ Ni = 7,79 „.

Im Kupferniederschlage war kein Nickel und im Nickelniederschlage kein Kupfer nachweisbar.

h) Kupfer von Kobalt.

Die Trennung kann in essigsaurer oder in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lösung erfolgen; die Fällung wie beim Nickel einfach in ammoniakalischer Flüssigkeit vorzunehmen ist wegen der Bildung von Kobaltaminsalzen untunlich.

Im stark essigsauer gemachten Filtrat wird das Kobalt nach der Methode von Ilinski und v. Knorre[1]) mittels Nitroso-β-Naphtols gefällt und durch Glühen unter Reduktion als Metall bestimmt.

Der Weinsäuregehalt der Lösung ist dabei ebenso wie der Hydroxylamin- und Azetylengehalt ohne störenden Einfluss.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$
0,3567 „ $CoSO_4 . 7 H_2O$
0,9687 *g* Substanz, entsprechend;
0,1950 „ CuO = 20,13 %
0,0751 „ Co = 7,75 „

wurden in 100 *cc* Wasser gelöst, mit 2 *cc* Hydroxylaminlösung unter Zusatz von 2 *g* Weinsäure in schwach ammoniakalischer Lösung reduziert und nach dem Ansäuern mittels Essigsäure der Azetylenbehandlung unterzogen.

Das Filtrat wurde mit 25 *cc* konzentrierter Essigsäure aufgekocht und dazu im Überschuss etwa 30 *cc* in 50-prozentiger Essigsäure kalt gesättigte α-Nitroso-β-naphtol-Lösung in der Hitze zugesetzt, worauf die völlige Ausscheidung des Kobaltsalzes erfolgte.

Dieses wurde nach dem Glühen mit reiner Oxalsäure im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und so bestimmt.

Es wurde erhalten:

0,1948 *g* CuO = 20,11 %
0,0758 „ Co = 7,83 „.

Die Niederschläge zeigten keine Verunreinigungen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 699 (1885); Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, 264–269; diese Zeitschrift **24**, 595.

IV. Trennung von der Schwefelwasserstoff-Gruppe.

a) Kupfer von Blei.

Die Trennung von Blei erfolgt zweckmäfsig in essigsaurer Lösung, da in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lösung die Möglichkeit einer Karbonatbildung vorliegt.

Im Filtrat wird das Blei als Chromat zur Abscheidung gebracht.

Analyse:

0,8640 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6 H_2O$
0,3898 „ $Pb(NO_3)_2$
1,2538 *g* Substanz, entsprechend:
0,2325 „ $CuO = 18{,}54\,\%$
0,2625 „ $PbO = 20{,}95$ „

wurden gelöst in 75 *cc* Wasser und mit 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt, mit Ammoniak schwach alkalisiert und nach der Entfärbung des Kupfers sogleich mit Essigsäure bis zur klaren Lösung übersättigt.

Nach der Azetylenbehandlung wurde zum Filtrat Kaliumchromat zugesetzt, das gefällte Bleichromat mit Wasser ausgewaschen und auf gewogenem Filter nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Es wurde erhalten:

0,2320 *g* $CuO = 18{,}50\,\%$
0,2620 „ $PbO = 20{,}90$ „.

Die Niederschläge erwiesen sich als rein.

b) Kupfer von Wismut.

Infolge der leichten Zersetzbarkeit neutraler Wismutsalze durch Wasser in schwach saurer Lösung zu schwer löslichen basischen Salzen geschieht die Trennung in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lösung.

Im Filtrat wird das Wismut nach Zerstörung der Weinsäure bestimmt.

Analyse:

0,4319 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6 H_2O$
0,3849 „ $Bi(NO_3)_2 . 5 H_2O$
0,8168 *g* Substanz, entsprechend:
0,1162 „ $CuO = 14{,}23\,\%$
0,1845 „ $Bi_2O_3 = 22{,}59$ „

wurden gelöst in 50 *cc* Wasser unter Zusatz von 1–2 *cc* konzentrierter Salzsäure, dann 1 *g* Weinsäure zugegeben und mit Ammoniak übersättigt. Diese Lösung wurde nach der Reduktion mit 2 *cc* Hydroxylaminlösung mit Azetylen behandelt. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure eingedampft, die Weinsäure verglüht, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, eingedampft und geglüht, wobei alles Chlor beseitigt sein muss.

Es wurde erhalten:

0,1160 *g* $CuO = 14{,}20\,\%$
0,1830 „ $Bi_2O_3 = 22{,}41$ „.

Die Prüfung der Niederschläge ergab keine Verunreinigung.

c) Kupfer von Antimon.

Antimonverbindungen werden in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lösung von Kupfer getrennt.

Im Filtrat wird das Antimon durch Eindampfen mit Salpetersäure und Glühen als Tetroxyd bestimmt.

Analyse:

0,4319 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6 H_2O$
0,3744 „ $SbCl_3$
0,8063 *g* Substanz, entsprechend:
0,1162 „ $CuO = 14,41\ \%$
0,1988 „ $Sb = 24,66$ „

gelöst in 75 *cc* Wasser, wurden mit 1 *g* Weinsäure, 10 *cc* Ammoniak und 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzt und der Azetylenbehandlung unterworfen.

Das Filtrat wurde unter Zusatz von Ammoniumnitrat eingedampft, mit Salpetersäure versetzt und schliesslich bei heller Rotglut im Porzellantiegel unter Vermeidung der Reduktion durch die Flammengase verglüht.

Es wurde erhalten:

0,1160 *g* $CuO = 14,39\ \%$
0,1974 „ $Sb = 24,48$ „.

Die Niederschläge zeigten keine Verunreinigung.

d) Kupfer von Arsen.

Die Verbindungen des Arsens werden in ammoniakalischer Lösung vom Kupfer mittels Azetylens getrennt. In Gegenwart genügender Mengen von Arsensesquioxyd ist hierbei ein Zusatz von Hydroxylamin nicht erforderlich, da jenes bereits die Reduktion der Cuprisalze bewirkt.

Analyse:

0,6120 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$
0,1665 „ As_2O_3
0,7785 *g* Substanz, entsprechend:
0,1950 „ $CuO = 25.05\ \%$
0,1665 „ $As_2O_3 = 21.39$ „

wurden gelöst in 100 *cc* Wasser und nach Zusatz von 10 *cc* Ammoniak mit Azetylen behandelt.

Im Filtrat wurde das Arsen mit etwa 25—30 *cc* 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd vollends oxydiert, auf Zusatz von Magnesiamixtur gefällt und als Pyroarseniat bestimmt.

Es wurde erhalten:

0,1950 *g* $CuO = 25,05\ \%$
0.1658 $As_2O_3 = 21,30$ „.

Die Niederschläge erwiesen sich als rein. Die Trennung von Arsensäure erfolgt ganz analog, nur dass dabei ein Zusatz von Hydroxylamin erforderlich ist. Die Trennung verläuft gleichfalls quantitativ.

e) Kupfer von Zinn.

Die Trennung von Zinn erfolgt, sofern sich nicht eine vorherige Abscheidung desselben als Zinndioxyd zweckmäfsig erweist, in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lösung und ist analog den anderen Trennungen dieser Art.

Im Filtrat kann das Zinn nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittels Zinks metallisch abgeschieden werden, oder aber durch Eindampfen mit Salpetersäure in Metazinnsäure übergeführt werden.

Analyse:

0,4319 *g* $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$
0.4796 „ $SnCl_4(NH_4Cl)_2$
0,9115 *g* Substanz, entsprechend:
0,1162 „ CuO = 12.75 %
0,1970 „ SnO_2 = 21,61 „

wurden unter Zusatz von 5 *cc* konzentrierter Salzsäure und 4 *g* Weinsäure in 50 *cc* Wasser gelöst, dann mit 25 *cc* Ammoniak alkalisiert, wobei die Lösung klar bleiben muss; ausgefällte basische Salze lassen sich mit Weinsäure nicht mehr in Lösung bringen — worauf dann die mit 2 *cc* Hydroxylaminlösung versetzte Lösung mit Azetylen behandelt wurde.

Das Filtrat wurde mit Salpetersäure eingedampft, die ausgeschiedene Metazinnsäure nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Es wurde erhalten:

0.1169 *g* CuO = 12.83 %
0,1964 „ SnO_2 = 21,55 „.

Verunreinigungen in den Niederschlägen konnten nicht nachgewiesen werden.

III. Die Abscheidung und Bestimmung des Palladiums durch Fällen mit Azetylen in saurer Lösung.

Von

H. Erdmann und **O. Makowka.**

Nachdem die Trennung des Kupfers in den gewöhnlich vorkommenden Fällen von anderen Metallen nach der Azetylen-Methode sich als brauchbar und zuverlässig, sowie verhältnismäfsig einfach in der Ausführung, erwiesen hatte, bot ein weiteres Feld der Untersuchung das Verhalten einiger selteneren Edelmetalle, die ebenfalls durch Azetylen fällbar sind. Dazu gehören zunächst das Gold, ferner das Palladium und auch das Osmium.

Von diesen bietet wiederum das Palladium das Hauptinteresse, da einerseits die Abscheidung des Goldes und Osmiums mittels Azetylens als Metall sich analytisch weniger vorteilhaft erweist, und andererseits für die Abscheidung und Trennung dieser beiden Metalle geeignetere Methoden zur Verfügung stehen.

Anders verhält es sich mit dem Palladium. Dieses wird in saurer Lösung vollkommen gefällt als rotbrauner, flockiger Niederschlag, der leicht filtrierbar und auswaschbar ist, sich in Ammoniak, Cyankalium und Bisulfit-Lösung löst, und bei der Verbrennung ohne Explosion eine niedere Sauerstoffverbindung des Metalls hinterlässt, die im Wasserstoffstrome zu Metall reduziert wird.

Der Palladiumazetylen-Niederschlag beginnt beim Auswaschen bereits Azetaldehyd abzuspalten [1]) und zeigt daher je nach der Behandlung nach dem Trocknen eine wechselnde Zusammensetzung.

Unter allen Umständen hinterlässt er aber beim Glühen an der Luft und nachfolgendem kurzem Überleiten von Wasserstoff reines Palladiummetall.

Diese Eigenschaften ermöglichen mit Hilfe der Azetylenmethode eine quantitative Abscheidung und Trennung des Palladiums nicht nur vom Kupfer und den anderen häufiger vorkommenden Metallen, sondern auch von den seltneren des Platins, sowie des Iridiums und Rhodiums, mit denen es gerade in der Natur vielfach gemeinschaftlich vorkommt.

Im Verlauf dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Jannasch und Bettges [2]), die sich auch mit dem von uns behandelten Problem der Trennung des Kupfers von Palladium beschäftigte, aber zu keinem befriedigenden Ergebnis führte. Dies gab Veranlassung, noch vor Abschluss dieser Arbeit in einer vorläufigen Mitteilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft [3]) darauf hinzuweisen, dass die Azetylen-Methode für diese Trennung unter den bisherigen Mitteln die exakteste und einwandfreieste Methode darstellt.

Als Analysenmaterial wurde eine durch Auflösung von Palladiummetall in Königswasser erhaltene wässerige Lösung von Palladiumchlorür verwandt, deren Gehalt zunächst nach verschiedenen bekannten Me-

[1]) Vergl. Erdmann und Köthner: Zeitschrift f. anorganische Chemie **18**, 53 (1898).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 2210 (1904).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **37**, 2694 (1904).

thoden ermittelt und mit dem nach der Azetylenmethode bestimmten verglichen wurde.

1,2160 *g* Palladium wurden im Erlenmeyer-Kolben in Königswasser gelöst, mit Salzsäure eingedampft und nach dem Anfeuchten mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, die zu einer klaren Lösung erforderlich sind, mit Wasser auf 100 *cc* einer klaren gelbbraunen Flüssigkeit gebracht.

Von dieser Lösung von Palladiumchlorür wurden je 10 *cc*, entsprechend 0,1216 *g* Pd, zur Untersuchung verwandt.

Nach der Cyanürmethode durch Zusatz von Cyanquecksilber zu der annähernd mit Natriumkarbonat neutralisierten Lösung wurde nach Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure durch mäfsiges Erwärmen aus dem ausgewaschenen, hellgelben Palladiumcyanür durch allmählich gesteigertes Erhitzen 0,1218 *g* Pd erhalten.

Nach der Reduktionsmethode mittels Kaliumformiats in der Hitze bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwickelung wurde erhalten: 0,1210 Pd.

Das Mittel dieser beiden Bestimmungen würde ergeben:

$$10\ cc = 0{,}1214\ g\ \text{Pd}.$$

Weitere 10 *cc* dieser Palladiumchlorürlösung, die deutlich saure Reaktion zeigte, wurden mit 25—30 *cc* Wasser verdünnt und, mit 5 *cc* verdünnter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,05 versetzt, im verschliessbaren Erlenmeyer-Kolben zirka 15 Minuten mit Azetylengas behandelt.

Der aus der entfärbten Flüssigkeit sich absetzende rotbraune Niederschlag von Palladiumazetylen konnte leicht durch Asbest- oder Papier-Filter mit und ohne Anwendung der Saugpumpe filtriert und mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen werden. Derselbe wurde dann direkt über freier Flamme unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zunächst vorsichtig, dann nach dem Entweichen der Wasserdämpfe stärker erhitzt, wobei eine ruhige Zersetzung unter Bildung von Suboxyd eintritt, und ein bläulich angelassenes Metall hinterbleibt, das zur vollständigen Reduktion im Wasserstoffstrome geglüht und bestimmt wurde.

Die Analyse ergab:

$$10\ cc = 0{,}1215\ g\ \text{Pd}$$

oder (unter Annahme des mittleren Analysenwertes der vorhergehenden Bestimmungen von 0,1214 *g* Pd) 100,07 % der Theorie.

Im Filtrat war Palladium nicht nachweisbar.

Der Palladiumazetylen-Niederschlag wird durch die Umsetzungen, die bei längerem Stehen an der Luft vor sich gehen und die seine Löslichkeit in Ammoniak etc. beeinflussen, nicht gelöst; es sind daher Verluste nicht zu befürchten.

Ein Zusatz von Oxydationsmitteln zu dem zu verglühenden Palladiumazetylen erwies sich als zweckmäfsig auch aus dem Grunde, weil die Hälfte des vorhandenen Kohlenstoffs erst bei höheren Temperaturen über 700° an der Luft fortoxydiert wird und somit ohne Oxydationsmittel eventuell ein kohlenstoffhaltiges Metall zurückbleiben kann.

Eine Fällung und Bestimmung des Palladiums mit Azetylenlösung lässt sich in ganz analoger Weise, wie dies beim Kupfer erwähnt, auch hierbei durchführen.

0,1 *g* Pd erfordern zur Bildung des Palladoazetylens die Azetylenmenge, die 2,5—3 *cc* gesättigte Azetylenazetonlösung zu fassen vermag, oder die in 70—75 *cc* kalt gesättigter, wässeriger Azetylenlösung enthalten ist.

Trennung des Palladiums von Kupfer.

Als Analysenmaterial diente vorerwähnte Palladiumchlorürlösung und eine Kupfersulfatlösung, deren Kupfergehalt genau nach verschiedenen gebräuchlichen Methoden und auch nach der Azetylenmethode ermittelt wurde.

Es wurden 0,7525 *g* bis zur Gewichtskonstanz erhitztes, chemisch reines Kupfersulfat in Wasser gelöst und auf 100 *cc* gebracht. Der Gehalt an CuO in 25 *cc* der Lösung stellte sich nach der Sulfürmethode auf 0,0942 *g*, nach der Rhodanürmethode auf 0,0935 *g* und nach der Azetylenmethode auf 0,0934 *g*; im Mittel ergab sich somit 0,0937 *g* CuO, was auch mit der Berechnung übereinstimmt.

Analyse:

Zur Trennung beider Metalle wurden mittels Büretten 10 *cc* der Palladiumlösung und 25 *cc* der Kupferlösung, enthaltend:

0,1214 *g* Pd
0.0937 « CuO

0,2151 *g* Substanz

oder 56,44 % Pd
43,56 « CuO

im Erlenmeyer-Kolben zusammengegeben, mit etwa 25—30 *cc* Wasser verdünnt und mit 5 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,05 angesäuert. Darauf wurde die Lösung mit Azetylengas zirka 20 bis 25 Minuten behandelt, der Niederschlag wie vorher beschrieben filtriert, ausgewaschen mit Wasser, darauf verglüht, im Wasserstoffstrom reduziert und als Metall bestimmt.

Das Filtrat wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit 1 *cc* 10-prozentiger Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzt, worauf bereits die Kupferazetylenfällung in der azetylenhaltigen Flüssigkeit eintrat, dann wurde noch etwa 5—10 Minuten Azetylen eingeleitet.

Der Niederschlag wurde nach der Filtration und dem Auswaschen mit Wasser im Porzellantiegel mit Salpetersäure zersetzt und nach dem Abrauchen verglüht.

Die Analyse ergab:

0,1210 *g* Pd = 56,27 %
0,0935 „ CuO = 43,47 „

Das Palladium erwies sich frei von Kupfer, das Kupfer frei von Palladium; im letzten Filtrat waren keine Metalle mehr nachweisbar.

Diese Trennungsmethode dürfte noch aus dem Grunde besondere Berücksichtigung finden, als es kaum gelingt, nach Reduktionsmethoden wie mittels Formiats ein kupferfreies Palladium zu erhalten, wie sich aus mehreren Versuchen ergab.

Deshalb erwies sich auch das Verfahren nach Jannasch und Bettges zur Trennung des Palladiums von Kupfer mittels Hydrazins als ungeeignet, da mit dem Palladium auch stets ein bedeutender Teil des Kupfers ausfiel.

IV. Verhalten einiger Edelmetalle gegen Azetylen.

Von

O. Makowka.

Da das Palladium selbst gegenüber dem relativ schwer reduzierbaren Kupfer keineswegs durch besonders leichte Reduzierbarkeit ausgezeichnet ist, dürfte seine Trennung von den einer Reduktion wesentlich leichter zugänglichen Edelmetallen, mit denen es gerade in der Natur vorkommt, auf Grund von Reduktionswirkungen kaum erhebliche Aussicht auf Erfolg bieten.

Die Trennung des Palladiums von diesen Metallen gelingt aber mittels Azetylens leicht und einwandfrei, indem die hierher gehörigen Metalle der Platingruppe, die keine Fällungen mit Azetylen geben, auch die Palladiumazetylen-Fällung in keiner Weise beeinflussen.

Trennung des Palladiums von den Metallen der Platin-Gruppe.

1. Trennung des Palladiums von Platin.

Als Ausgangsmaterial diente die bereits erwähnte Palladiumchlorür-Lösung und eine aus chemisch reinem Platin hergestellte wässerige Platinchlorid-Lösung, deren Gehalt durch Verglühen von Platinsalmiak und Wägen des reduzierten Metalls in bekannter Weise bestimmt wurde.

Je 10 *cc* dieser Lösungen, deren Metallgehalt zirka 1 % betrug, wurden aus Büretten in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben, mit etwa 50 *cc* Wasser verdünnt und zirka 20 Minuten mit Azetylen behandelt. Da die Lösung bereits stark sauer reagierte, unterblieb ein weiterer Säurezusatz. Es fiel der bekannte braunrote Palladiumazetylen-Niederschlag, aus dem in der vorerwähnten Weise das Palladium bestimmt wurde.

Das Filtrat wurde eingeengt, die freie Säure mit Ammoniak nahezu abgestumpft und alles Platin mit einer heiss gesättigten Lösung von Chlorammonium im Überschuss als Platinsalmiak gefällt, dieses wurde nach einiger Zeit filtriert, mit gesättigter Chlorammoniumlösung ausgewaschen und schliesslich unter Zusatz von etwas Oxalsäure verglüht. Nach vollständiger Reduktion im Wasserstoffstrome wurde das Metall bestimmt.

Analyse:

10 *cc* $PdCl_2$-Lösung = 0,1214 *g* Pd
10 *cc* $PtCl_4$-Lösung = 0,0935 „ Pt
0,2149 *g* Substanz

oder: 56,50 % Pd
43.50 „ Pt

ergaben nach dieser Methode:

0,1216 *g* Pd = 56,57 %
0,0938 „ Pt = 43.65 „

In den Rückständen konnten auf keine Weise Beimengungen des anderen Metalls nachgewiesen werden.

Die Anwesenheit des bei der Palladiumazetylenfällung stets gebildeten Azetaldehyds übt in Gegenwart überschüssiger Säure auf die quantitative Trennung keinen störenden Einfluss aus.

2. Trennung des Palladiums von Iridium.

Für die Analyse wurde neben obiger Palladiumchlorürlösung eine Auflösung von reinem kristallisiertem Iridiumammoniumsesquichlorid verwandt, deren Gehalt an Iridium, analog der Platinbestimmung durch Behandlung mit Chlorammonium, durch Glühen des Iridiumsalmiaks und Wägung des im Wasserstoffstrome reduzierten Metalls bestimmt wurde.

Die Trennung wurde ebenfalls mit einer zirka 1-prozentigen mit 5 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,05 versetzten Lösung der Metalle analog dem beim Platin beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Analyse:

10 *cc* $PdCl_2$-Lösung = 0,1214 *g* Pd
10 *cc* $Ir(NH_4)_2Cl_6$-Lösung = 0,1026 „ Ir
0,2240 *g* Substanz

oder: 54,20 % Pd
45,80 „ Ir

ergaben:
0,1210 *g* Pd = 54,03 %
0,1028 „ Ir = 45,88 „

Die erhaltenen Metallrückstände erwiesen sich als rein, da in der Wiederauflösung derselben mit den bekannten Unterscheidungsreaktionen keine Beimengung des anderen Metalls nachgewiesen werden konnte.

3. Verhalten des Osmiums gegen Azetylen.

Leitet man Azetylen in eine Auflösung von reiner Überosmiumsäure, die in 100 *cc* etwa 0,3 *g* Osmiumtetroxyd gelöst enthält, so entsteht erst nach längerem Einleiten allmählich eine vollständige blauschwarze Fällung von metallischem Osmium, die übrigens auch in der mit Azetylen gesättigten Lösung nach längerem, stundenlangem Stehen eintritt. Diese Reaktion konnte weder durch Zusatz von Alkali noch Säure beschleunigt werden, dagegen erfolgte in Gegenwart der Palladiumlösung die Fällung gleichzeitig mit dem Palladium und erwies sich quantitativ: das Filtrat war frei von Metall.

Zur Analyse wurde 0,25 *g* kristallisiertes Osmiumtetroxyd, das durch Differenzwägung aus einem verschlossenen Glasröhrchen ermittelt war, in 50 *cc* Wasser gelöst; aus 15 *cc* dieser Lösung wurde der Gehalt an Osmium nach der Reduktion der mit Kalilauge alkalisierten Lösung mittels Alkohols durch Fällung des gebildeten Kaliumosmats mit konzentrierter Chlorammoniumlösung und Verglühen des Niederschlags im Wasserstoffstrome bei möglichst hoher Temperatur ermittelt und ergab:

15 *cc* OsO_4 = 0,0498 *g* Os.

Weitere 15 *cc* dieser Lösung wurden mit 5 *cc* Palladiumchlorürlösung gemischt, deren Gehalt nach der Azetylenmethode bestimmt war:

$$5\ cc\ PdCl_2 = 0.0534\ g\ Pd.$$

Diese Mischung wurde mit zirka 30 *cc* Wasser verdünnt und etwa 45 Minuten mit Azetylengas behandelt.

Der schwarz gefärbte Niederschlag wurde durch einen Gooch'schen Tiegel mit Asbest filtriert, mit Azetylenwasser gewaschen und im Wasserstoffstrome erst vorsichtig dann kräftig geglüht und bestimmt.

Darauf wurde das metallische Osmium durch Glühen im Sauerstoffstrome fortdestilliert und das zurückbleibende Palladium wieder reduziert und bestimmt. Der Osmiumgehalt ergab sich aus der Differenz.

Analyse:

5 *cc* $PdCl_2$-Lösung = 0,0534 *g* Pd
0.0498 „ Os
0,1032 *g* Substanz

oder: 51,75 % Pd
48,25 „ Os

ergaben:

0,1020 *g* Pd + Os
0,0538 „ Pd = 52,15 %
0,0482 *g* Os = 46,71 „

Der Verlust an Osmium ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass sich geringe Mengen beim Durchleiten von Azetylengas stets verflüchtigen.

Im Filtrat war kein Metall mehr nachweisbar.

Eine energischere Einwirkung des Azetylens zeigte sich dagegen beim Osmiumtrioxyd, beziehungsweise bei der Auflösung der Osmiumsäure in Kalilauge, die aus dem Tetroxyd durch Reduktion mittels Alkohols erhalten wurde.

Leitet man Azetylen in diese Lösung, so erfolgt bald eine Dunkelfärbung und nach 20—30 Minuten tritt vollständige Reduktion zu Metall ein, das sich durch die blauschwarze Färbung der Ausscheidung kennzeichnet.

Doch auch in dieser alkalischen Flüssigkeit konnte eine Trennung von Palladium durch alleinige Abscheidung des Osmiums nicht erzielt werden, da auch in der alkalischen Flüssigkeit mit dem Osmium Palladium mit ausfiel. Auch durch Auswaschen des mit dem Osmium gleichzeitig gefällten Palladiums mittels der Lösungsmittel für Palladiumazetylen konnte eine Trennung nicht erreicht werden, da sich auf diese Weise das Palladium nicht herauswaschen lässt.

Es bleibt somit für diese Trennung nur die Destillationsmethode übrig, wobei aus der gemeinsamen Abscheidung beider Metalle das Osmium im Sauerstoffstrome oder mittels Salpetersäure abdestilliert wird und entweder in Alkalilauge aufgefangen und daraus bestimmt wird, oder aus der Differenz ermittelt wird.

4. Verhalten von Gold bei der Azetylen-Behandlung.

Schliesslich gehört noch zu den durch Azetylen fällbaren Metallen das Gold.

Azetylen fällt das Gold wie das Palladium aus saurer, nicht aus alkalischer Lösung, dagegen im Gegensatz zum Palladium als Metall.

Wenngleich nun für die Abscheidung und Bestimmung des Goldes wohl einfache und zuverlässige Methoden bekannt sind, so dürfte doch die Tatsache Erwähnung verdienen, dass eine Bestimmung und Trennung des Goldes speziell vom Palladium auch mittels der Azetylenmethode durchführbar ist, wie durch Versuche bestätigt worden ist.

Die in schwach salzsaurer Lösung von Palladiumchlorür und Goldchlorid mittels Azetylens erfolgte gemeinsame Abscheidung beider Metalle wird nach dem Auswaschen mit heissem und kaltem Wasser und nach der Behandlung mit Alkohol und Äther im Wasserstoffstrome durch mäfsiges Erhitzen zu Metall reduziert; das metallische Palladium wird mit warmer Salpetersäure ausgewaschen und durch Differenzwägung ebenso wie das Gold bestimmt.

Zusammenfassung der Ergebnisse vorstehender Arbeiten.

Fassen wir nunmehr die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen zusammen, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

1. Die Kupfer-Bestimmung und Trennung mittels Azetylens auf Grund der Kuproazetylenverbindung ist zuverlässig und allgemein durchführbar, und zwar sowohl in ammoniakalischer, erforderlichenfalls weinsäurehaltiger wie in schwach saurer Lösung einer schwachen Säure.

2. Die Bestimmung des Palladiums mittels Azetylens auf Grund der Palladoazetylenverbindung in saurer Lösung ist in gleicher Weise zuverlässig und exakt durchführbar.

3. Die Trennung des Kupfers von Palladium einerseits und des Palladiums von den Metallen der Platin-Gruppe andererseits gestaltet sich nach der Azetylenmethode durchaus einfach und quantitativ. Den

Methoden gegenüber, die auf Grund der Reduzierbarkeit des Palladiums zur Anwendung gebracht sind, hat sie den Vorteil präziser Durchführbarkeit auch da, wo jene infolge der nicht erheblich grösseren Reduzierbarkeit des Palladiums gegenüber den anderen Metallen, so namentlich der Platingruppe, mehr oder minder versagen.

4. Die mit Azetylen ebenfalls fällbaren Metalle sind: Silber und Quecksilber (als Azetylenverbindungen), Gold und Osmium (als Metalle). Diese vier Metalle lassen sich auf einfache Weise vor der Azetylenbehandlung beseitigen.

5. Hinsichtlich anderer Methoden der analytischen Praxis bietet die Azetylenmethode die Vorteile:

a) Einfachheit in der Ausführung.

b) Reinlichkeit und Annehmlichkeit gegenüber der Schwefelwasserstoffmethode, so dass Abzugsvorrichtungen dabei entbehrlich sind.

c) Gute Filtrierbarkeit.

d) Leichte Auswaschbarkeit, begünstigt durch die Abwesenheit fixer Reagenzien.

e) Grössere Schnelligkeit gegenüber der Elektrolyse.

f) Schliesslich die Möglichkeit, die mit den Metallen verbundenen Säuren meist ohne weiteres im Filtrat zu bestimmen.

6. Darnach erscheint das Azetylen als ein wertvolles Reagens, das sowohl für die qualitative wie quantitative Analyse Beachtung in der Praxis verdient.

Über einen neuen Absorptionsapparat.[1])

Von

B. Pfyl.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Königl. Universität München.)

(Mit Abbildung.)

Die meisten Verfahren zur Untersuchung von Gasgemischen beruhen darauf, aus einem gemessenen Gasvolumen einen Bestandteil um den andern durch ein Absorptionsmittel wegzunehmen und die Restgase zu messen. In sehr vielen Fällen werden die von der Absorptionsflüssigkeit aufgenommenen Gase titrimetrisch bestimmt. Eine Hauptsache bei

[1]) D. R. G. M. Derselbe wird zu billigem Preise von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, Gabelsbergerstr. 74, München geliefert.

diesen Arbeiten sind zweckmäfsige Absorptionsinstrumente. Ein Apparat, der allen Anforderungen der Gasanalyse entspricht, möglichst handlich und einfach gebaut ist und zudem besondere Vorteile besitzt, dürfte nicht nur den Gaschemikern sondern jedem Analytiker Bedürfnis sein. In dieser Voraussetzung beabsichtige ich hier, meinen neuen Absorptionsapparat weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Derselbe stellt im Prinzip eine Waschflasche mit Rührer dar, welche so gebaut ist, dass man bei Absorptionen die Luft vollkommen ausschliessen kann. Er ist in Figur 11 abgebildet und besteht aus einem dickwandigen Standzylinder (Cy) einer Glocke (G) mit oben ange-

Fig. 11.

schmolzener, rechtwinklig gebogener Kapillare (C_2) und einer Gaseinleitungskapillare (C_1), welche in drei durchlöcherte Kugeln ausläuft. Diese Kapillare dient gleichzeitig als Rührer und ist daher in der Führung eines T-Rohres (T) vertikal beweglich. Glocke und T-Rohr werden durch einen Kautschuk- oder paraffinierten Korkstopfen, der dicht (nicht hermetisch) an den Zylinder anschliesst, festgehalten. An die Kapillaren und an das T-rohr schliessen gute Gasschläuche mit

kräftigen Klemmschrauben an ($K_1 K_2 K_3$). Über das T-rohr und die Gaseinleitungskapillare (C_1) ist ein Schlauch in der Weise gestülpt, dass die Bewegung des Gaseinleitungsrohres nicht gehindert wird.[1]) Am Zylinder ist eine Marke (m) angebracht, bis zu welcher die Absorptionsflüssigkeit eingefüllt wird. Bläst man bei K_3 in das T-rohr während K_2 geöffnet ist, so steigt die Flüssigkeit (Fl) in die Glocke. Ebenso kann durch Öffnen von K_1 und Einblasen in das T-rohr die Kapillare (C_1) angefüllt werden. Zweckmäfsig bedient man sich zum Einblasen eines einfachen Kautschukgebläses. Das Anfüllen der Glocke und der Kapillaren erreicht man auch durch Ansaugen (mit Wasserstrahlpumpe). Soll die Flüssigkeit nicht wieder sinken, so muss man natürlich augenblicklich die Klemmen K_1 und K_2 schliessen. Je nach dem Zwecke der Gasanalyse ist die Handhabung des Apparates eine verschiedene. Die hauptsächlichsten Benutzungsarten sollen hier kurz angeführt werden.

I. Der Apparat als gewöhnliche, einfache Waschflasche.

Zu diesem Zwecke füllt man so viel Absorptionsflüssigkeit in den Zylinder ein, dass die oberste Kugel sich am Grunde noch in der Flüssigkeit befindet. K_3 wird abgeschlossen, damit bei grösserem Druck die Flüssigkeit nicht aus der Glocke in den Zylinder steigt und das Gas durch K_3 entweicht. Die Benutzung ist dann wie bei jeder andern Waschflasche. Vorteilhaft kann von Zeit zu Zeit durch Hin- und Herbewegen des Gaseinleitungsrohres eine gleichmäfsige Vermischung der Absorptionsflüssigkeit erzielt werden.

Die Kugeln befördern natürlich die Absorption und verhindern gleichzeitig das Mitreissen von Flüssigkeit in die Kapillare.

II. Der Apparat als Waschflasche mit Luftausschluss.

Eine Waschflasche, die so gebaut ist, dass man ohne Luftzutritt bequem Gase waschen kann, wurde bis jetzt nicht konstruiert, obwohl das Bedürfnis dazu schon lange vorlag. Man setze zum Beispiel nur an Stelle der verschiedenen Waschflaschen und Absorptionstürme in Clemens Winkler's skizziertem Idealgang der Analyse[2]) den beschriebenen Waschapparat und man wird die Bedeutung desselben sofort

---

[1]) Wenn dieser zu fest anschliesst, so muss er vor dem Rühren entfernt werden.

[2]) Clemens Winkler: Analyse der Industriegase 1876. Grosse Tabelle,

erkennen. Luft muss nicht mehr zuvor durch das zu untersuchende Gas verdrängt werden. Man ist in der Lage, mit der kleinsten Menge Gas auszukommen.

Die Handhabung ist folgende:

Zunächst werden Glocke und Kapillaren des Apparates mit Absorptionsflüssigkeit, die Verbindungsröhre mit der Gasquelle mit Wasser gefüllt. Dann öffnet man K_1 und schliesst wieder, sobald in der Glocke sich ein kleines Quantum Gas angesammelt hat.

(Sollte die Gasquelle nicht unter Druck stehen, so wird das Gas durch das T-Rohr angesaugt.) Dieses Gasvolumen kann noch Spuren von Luft enthalten, die beim Zusammenschliessen des Apparates mit der Gasquelle in den Verbindungsröhren verbleibt. Durch Einblasen von Luft in das T-rohr oder durch Saugen bei K_2 wird das Gasquantum entfernt. Man lässt nun abermals Gas in die Glocke einströmen und erhält aus der Absorptionsflasche ein vollkommen luftfreies Gas. Sollten mehrere Flaschen hinter einander gebraucht werden, so verfährt man nach III b.

III. Der Apparat als Ersatz der einfachen Hempel'schen Gaspipette, der Waschflaschen am Orsat'schen Apparat etc.

In Verbindung mit einer Hempel'schen Gasbürette gestattet der Apparat, jede beliebige Gasanalyse auszuführen.[1]) Es kommen folgende Hauptfälle in Betracht.

---

[1]) Um mit Hilfe der einfachen Hempel'schen Gasbürette Gase aus Kammern. Kaminen etc. anzusaugen, benutze ich ein kapillares T-rohr mit Schlauch und Klemme. welches entweder zwischen Bürette und das Gaszuleitungsrohr oder zwischen die Schenkel der Bürette geschaltet wird. Man kann auf diese Weise komplizierte Büretten mit Dreiweghahn umgehen. Wenn das T-rohr vor die Bürette geschaltet werden soll, so lässt man zunächst aus der gefüllten Bürette Flüssigkeit in dasselbe steigen und schliesst dann die Verbindung mit der Bürette. Nun wird mit Aspirator, Wasserstrahlpumpe u. s. f. so lange Gas angesaugt, bis die Luft im Gaszuleitungsrohr verdrängt ist. Durch Schliessen und Öffnen der Klemmen und Senken der Niveauröhre füllt sich die Bürette in bekannter Weise mit dem zu untersuchenden Gas. Wenn man das T-rohr zwischen die Schenkel der Bürette schaltet, so wird dieses ebenfalls mit der Flüssigkeit des Niveaurohres gefüllt. Man schliesst dann natürlich die Verbindung zwischen Niveau- und T-rohr und saugt das Gas durch das Messrohr an. Durch Öffnen und Schliessen der bezüglichen Klemmen kann man bis zu einer markierten Stelle Flüssigkeit hereinlassen und gleiches Niveau in beiden Röhren herstellen.

deshalb fehlerhaft, weil Permanganat in schwefelsaurer Lösung das Stickoxyd so langsam zu Salpetersäure oxydiert, dass die vollkommene Absorption in der Zehnkugelröhre nicht erreicht wird.

Sehr einfach nun gestaltet sich die Analyse mit zwei der beschriebenen Absorptionsflaschen. Man schaltet diese hinter einander, nachdem die erste mit konzentrierter, die zweite mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) beschickt ist. Sobald das Gas sich in der zweiten Flasche befindet, gibt man unter vorsichtigem Lüften des Stopfens ein bestimmtes Volumen $^n/_{10}$-Permanganatlösung dazu und rührt so lange, bis das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, was bei zirka 50 *cc* gegen 10 Minuten dauern kann. Nun wird der Stopfen wieder bei Seite geschoben und zu Ende titriert. Die an der Glocke anhaftenden Tröpfchen kann man mit der Hauptflüssigkeit sehr einfach durch Einblasen in das T-rohr in Kommunikation bringen.

Es ist selbstverständlich, dass man auch ganz grosse Gasvolumen der Absorptionswirkung unter Rühren unterwerfen kann, wenn man sukzessive durch Einblasen in das T-rohr das durchgeschüttelte Gasvolumen entfernt, wieder anfüllt und so fort.

IV. Der Apparat als Entwickelungsgefäss für Gase unter Luftausschluss.

Es kommt zum Beispiel in der physiologischen Chemie sehr häufig vor, dass man beobachten will, ob und was für Gase sich durch Bakterien oder Pilzwirkung entwickeln. Auch beim Vermischen von Lösungen im Laboratorium treten oft Gase auf, deren Natur man unter Luftabschluss erkennen möchte. Zu derartigen Zwecken werden die Glocke und die Kapillaren des Apparates mit Quecksilber oder auch mit einer spezifisch schwereren Flüssigkeit als die zu untersuchende, zum Beispiel Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, gefüllt, was man am besten mit der Wasserstrahlpumpe ausführt, nachdem man bei K_2 eine rechtwinklig gebogene Kapillare angesetzt hat. Senkt man nun diese in die zu untersuchende Flüssigkeit und öffnet K_2, so wird die Flüssigkeit in die Glocke eingesogen. Natürlich kann man auch zwei und mehrere Flüssigkeiten hinter einander einsaugen und dabei sogar quantitativ verfahren, indem man einen Messzylinder mit engem Lumen vorlegt. Hiernach kann man zum Beispiel Nitrosesäure über Quecksilber einsaugen und durch die Bewegung des Rührers Stickoxyd entwickeln. Das Stickoxyd kann sofort in einer zweiten Absorptionsflasche mit Permanganat absorbiert und

titrimetrisch bestimmt oder in ein einfaches Eudiometer gebracht und gemessen werden.

Zu speziellen Arbeiten wird der Apparat zweckdienlich abgeändert. Es ist zum Beispiel oft wünschenswert, den Apparat vertikal zu schalten. Durch eine unwesentliche Abänderung kann dies erreicht werden. Ich habe davon Anwendung gemacht zur Bestimmung des Stickoxyds aus Salpetersäure.[1])

Bei Absorptionen mit gelbem Phosphor schneidet man denselben zu kleinen dünnen Stäbchen und füllt damit die Kugeln. Die Löcher der Kugeln werden dann zweckmäfsig etwas grösser gemacht. Um die Gase direkt in der Glocke zu messen, kann man diese graduieren etc.

Wenn man die Gase recht energisch durchrührt, so kann es vorkommen, dass unter der Glocke weg einige Gasblasen entweichen. Um dies zu verhüten, habe ich unten an der Glocke eine Stopfbüchse[2]) konstruiert. Es dürfte jedoch praktischer sein, vorsichtig zu rühren, (eine vollkommene Absorption wird dabei auch bei den am schwierigsten absorbierbaren Gasen erzielt) als den Apparat zu komplizieren.

Zum Schlusse sei noch betont, dass der Apparat nicht zerbrechlich ist und sich sehr leicht reinigen lässt.

Schwefelbestimmungsapparat (D. R. G. M.).

Von

von Nostitz und Jänkendorf.

(Mit Abbildung.)

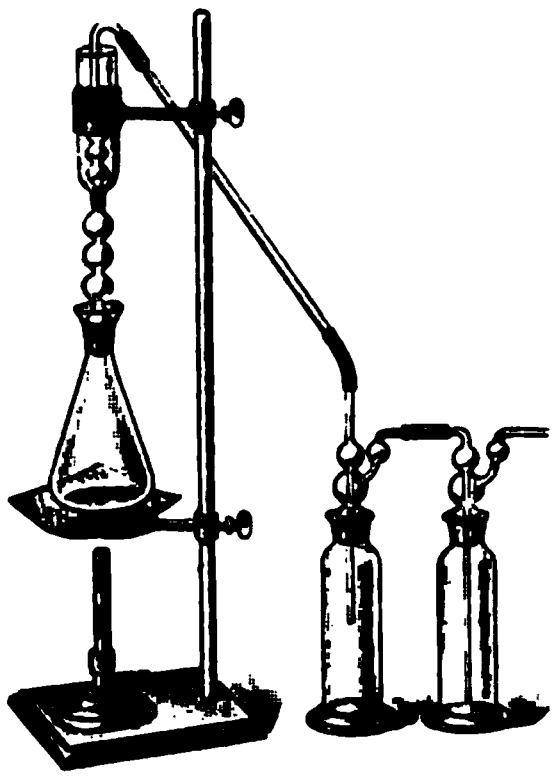
Einem hauptsächlich in Stahlwerkslaboratorien seit langem empfundenen Bedürfnis hilft der in Figur 12, Seite 158, dargestellte Apparat ab. Er dient zur Schnellbestimmung sulfidischen Schwefels. Die für diesen Zweck in Gebrauch befindlichen Apparate sind nämlich entweder einfach konstruiert und arbeiten dann mit Verbindungsstellen aus Gummi, der den heissen Dämpfen nicht genügend standhält, daher unzuverlässig und mit grossem Verschleiss behaftet ist, oder aber sie vermeiden den Gummi durch Zusammenschmelzen oder Ineinanderschleifen der Glasteile. Letztere Konstruktionen sind wohl unstreitig

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1905, S. 101.

[2]) Ich unterlasse der geringeren Bedeutung halber die Beschreibung. Auf spezielles Verlangen werden Apparate mit Stopfbüchsen (D. R. G. M.) von der angegebenen Firma geliefert.

Fig. 12.



sauberer, stets aber durch ihren komplizierten Bau und besonders durch die mit inneren Spannungen behafteten Schmelzstellen in Anschaffung und Gebrauch unnötig kostspielig. Der hier beschriebene Apparat, der denkbar einfach konstruiert und frei von allen Ein- oder Anschmelzungen ist, bietet demnach als Vorteile: niedrigen Anschaffungspreis, bequeme Handhabung und niedrigere Betriebskosten bei gleicher, beziehungsweise grösserer Zuverlässigkeit.

Der Apparat dient zu dem in den meisten Stahlwerkslaboratorien eingeführten titrimetrischen Schnellverfahren mit Kalilauge und Jodlösung. Die erste Vorlage dient zur Kondensation der Säuredämpfe, die zweite, an deren Stelle man auch zweckmäfsig gebaute offene Standgefässe benutzt, nimmt 50 *cc* Kalilauge (1 *g* auf 100 *cc* Wasser) auf. 5 *g* der Stahlprobe bringt man in den Kolben, dichtet und füllt den Füllzylinder bis zum Rand mit Salzsäure (1 : 1). Man lupft gelinde das Gasaustrittsrohr und lässt Säure einfliessen, bis in Füllzylinder und Vorlage Gleichgewicht eingetreten (100 *cc*). Nach dem Kochen säuert man mit 40 bis 50 *cc* Schwefelsäure (1 : 3) an, setzt 1 *cc* Stärkelösung zu und titriert mit Jodlösung (7,9 *g* J + 20 *g* KJ + 1000 *cc* H_2O). 1 *cc* Jodlösung entspricht 0,0022 % Schwefel. Diese Zahl enthält wie üblich den Korrektionsfaktor 1,1, da das Verfahren als Schnellverfahren keine absolute sondern nur relative Genauigkeit zu erzielen hat.

Dauer des Verfahrens 25 Minuten.

Der Apparat wird in zweckmäfsiger und sauberer Ausführung aus gutem Material von der Firma C. Gerhardt, Lager chemischer Utensilien in Bonn hergestellt. Die Firma liefert auf Wunsch zu jedem Apparat zwei gleich nummerierte Reservekolben, sowie auch den in der Abbildung dargestellten, zu jedem Stativ passenden Halter, der eine sehr bequeme und rasche Handhabung des Apparates ermöglicht. Gleichzeitig gewährt dieser Halter dem Aufsatzteil des Apparates vorzüglichen Schutz gegen Bruch, indem letzterer dauernd zwischen den ihn umklammernden Federn des Halters verbleiben kann und gar nicht mit anderweitigen harten Haltevorrichtungen und Unterlagen (Tischplatte) in Berührung zu kommen braucht.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung der Hydrolyse. Salze schwacher Säuren oder Basen sind in wässriger Lösung der Hydrolyse[1]) unterworfen, sie zerfallen teilweise in freie Base und Säure. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung in der elektrolytischen Dissoziation des Wassers.

Wie Kohlrausch und Heydweiller[2]) gezeigt haben, ist selbst das reinste Wasser, wenn auch nur zu einem verschwindend geringen Teil, in seine Ionen H' und OH' zerfallen; es verhält sich daher sowohl als Säure wie als Base. Die Grösse der elektrolytischen Dissoziation des Wassers ist von mehreren Forschern[3]) unabhängig von einander nach verschiedenen Methoden bestimmt worden.[4]) Das Löslichkeitsprodukt $(OH').(H')$ beträgt 1×10^{-7} bis $1{,}2 \times 10^{-7}$, die Konzentration jedes einzelnen der Ionen ist folglich 10^{-14}.

Die Einwirkung des Wassers auf Salze schwacher Säuren lässt sich besonders gut beim Cyankalium beobachten und erklären. Den sich abspielenden Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN.$$

Bei Annahme vollständiger Dissoziation gestaltet sich die Gleichung folgendermafen:

$$[K' + (CN)'] + [H' + (OH)'] \rightleftarrows [K' + (OH)'] + HCN.$$

---

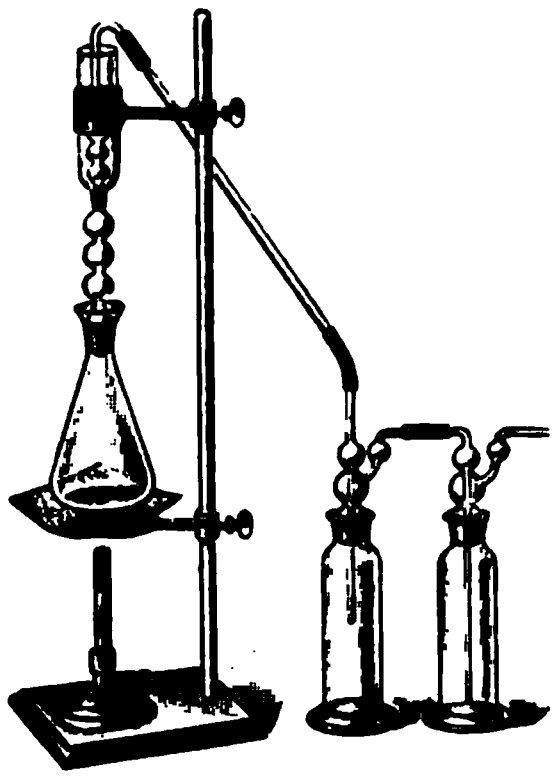
[1]) Siehe Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 423 ff. — Ostwald, die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., S. 62 ff. — Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, S. 164 ff.

[2]) Siehe Kohlrausch und Holborn, das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 111 ff.

[3]) Ostwald, Zeitschrift f. physikal. Chemie **11**, 521; Arrhenius, ebenda **11**, 827; Wys, ebenda **11**, 492; **12**, 514; Kohlrausch und Heydweiller. ebenda **14**, 317.

[4]) van 'tHoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, S. 126 ff.

Fig. 12.



sauberer, stets aber durch ihren komplizierten Bau und besonders durch die mit inneren Spannungen behafteten Schmelzstellen in Anschaffung und Gebrauch unnötig kostspielig. Der hier beschriebene Apparat, der denkbar einfach konstruiert und frei von allen Ein- oder Anschmelzungen ist, bietet demnach als Vorteile: niedrigen Anschaffungspreis, bequeme Handhabung und niedrigere Betriebskosten bei gleicher, beziehungsweise grösserer Zuverlässigkeit.

Der Apparat dient zu dem in den meisten Stahlwerkslaboratorien eingeführten titrimetrischen Schnellverfahren mit Kalilauge und Jodlösung. Die erste Vorlage dient zur Kondensation der Säuredämpfe, die zweite, an deren Stelle man auch zweckmäfsig gebaute offene Standgefässe benutzt, nimmt 50 *cc* Kalilauge (1 *g* auf 100 *cc* Wasser) auf. 5 *g* der Stahlprobe bringt man in den Kolben, dichtet und füllt den Füllzylinder bis zum Rand mit Salzsäure (1 : 1). Man lupft gelinde das Gasaustrittsrohr und lässt Säure einfliessen, bis in Füllzylinder und Vorlage Gleichgewicht eingetreten (100 *cc*). Nach dem Kochen säuert man mit 40 bis 50 *cc* Schwefelsäure (1 : 3) an, setzt 1 *cc* Stärkelösung zu und titriert mit Jodlösung (7,9 *g* J + 20 *g* KJ + 1000 *cc* H_2O). 1 *cc* Jodlösung entspricht 0,0022 % Schwefel. Diese Zahl enthält wie üblich den Korrektionsfaktor 1,1, da das Verfahren als Schnellverfahren keine absolute sondern nur relative Genauigkeit zu erzielen hat.

Dauer des Verfahrens 25 Minuten.

Der Apparat wird in zweckmäfsiger und sauberer Ausführung aus gutem Material von der Firma C. Gerhardt, Lager chemischer Utensilien in Bonn hergestellt. Die Firma liefert auf Wunsch zu jedem Apparat zwei gleich nummerierte Reservekolben, sowie auch den in der Abbildung dargestellten, zu jedem Stativ passenden Halter, der eine sehr bequeme und rasche Handhabung des Apparates ermöglicht. Gleichzeitig gewährt dieser Halter dem Aufsatzteil des Apparates vorzüglichen Schutz gegen Bruch, indem letzterer dauernd zwischen den ihn umklammernden Federn des Halters verbleiben kann und gar nicht mit anderweitigen harten Haltevorrichtungen und Unterlagen (Tischplatte) in Berührung zu kommen braucht.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung der Hydrolyse. Salze schwacher Säuren oder Basen sind in wässriger Lösung der Hydrolyse[1]) unterworfen, sie zerfallen teilweise in freie Base und Säure. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung in der elektrolytischen Dissoziation des Wassers.

Wie Kohlrausch und Heydweiller[2]) gezeigt haben, ist selbst das reinste Wasser, wenn auch nur zu einem verschwindend geringen Teil, in seine Ionen H' und OH' zerfallen; es verhält sich daher sowohl als Säure wie als Base. Die Grösse der elektrolytischen Dissoziation des Wassers ist von mehreren Forschern[3]) unabhängig von einander nach verschiedenen Methoden bestimmt worden.[4]) Das Löslichkeitsprodukt $(OH').(H')$ beträgt 1×10^{-7} bis $1{,}2 \times 10^{-7}$, die Konzentration jedes einzelnen der Ionen ist folglich 10^{-14}.

Die Einwirkung des Wassers auf Salze schwacher Säuren lässt sich besonders gut beim Cyankalium beobachten und erklären. Den sich abspielenden Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN.$$

Bei Annahme vollständiger Dissoziation gestaltet sich die Gleichung folgendermafen:

$$[K' + (CN)'] + [H' + (OH)'] \rightleftarrows [K' + (OH)'] + HCN.$$

[1]) Siehe Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 423 ff. — Ostwald, die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., S. 62 ff. — Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, S. 164 ff.

[2]) Siehe Kohlrausch und Holborn, das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 111 ff.

[3]) Ostwald, Zeitschrift f. physikal. Chemie **11**, 521; Arrhenius, ebenda **11**, 827; Wys, ebenda **11**, 492; **12**, 514; Kohlrausch und Heydweiller, ebenda **14**, 317.

[4]) van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, S. 126 ff.

Ein Teil des Cyankaliums wird in Kaliumhydroxyd und Cyanwasserstoff (Blausäure) übergeführt; das Kaliumhydroxyd ist, auch in starker Konzentration, weitgehend dissoziiert, der Cyanwasserstoff als schwache Säure dagegen stets nur in ganz geringem Mafse. Neben wenig Wasserstoffionen sind daher ziemlich viel Hydroxylionen in der Lösung vorhanden. Dieser Überschuss an Hdroxylionen bedingt auch die stark alkalische Reaktion wässriger Cyankaliumlösungen.

Entsprechend reagieren die wässrigen Lösungen von Neutralsalzen schwacher Basen, zum Beispiel Ferrichlorid, stark sauer:

$$Fe\,Cl_3 + 3\,H\,O\,H \rightleftarrows Fe\,(OH)_3 + 3\,H\,Cl.$$

Die Ionengleichung lautet:

$$[Fe''' + Cl_3'] + [3\,H' + 3\,(OH)'] \rightleftarrows Fe\,(OH)_3 + 3\,H' + 3\,Cl'.$$

Hier wird durch Hydrolyse, neben nicht dissoziierter Base stark dissoziierte Säure gebildet, die saure Reaktion der Lösung ist auf den Überschuss an Wasserstoffionen zurückzuführen.

Der qualitative Nachweis der Hydrolyse lässt sich, wie beim Cyankalium, auch in einigen anderen Fällen durch den Geruch erbringen, so bei Phenolaten und manchen Ammoniumsalzen. Da die freien Ionen nicht flüchtig, also geruchlos sind, kann der Geruch nur von den durch Hydrolyse entstandenen Säuren oder Basen stammen. Auch die alkalische oder saure Reaktion wässriger Lösungen von Neutralsalzen lässt die eingetretene Hydrolyse erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung der Hydrolyse sind eine grosse Reihe von Methoden ausgebildet worden. A. Naumann und A. Rücker[1]) haben diese bisher veröffentlichten Verfahren übersichtlich zusammengestellt und besprochen.

Ihrer Anordnung im allgemeinen folgend, führe ich auf zunächst die Methoden, welche die katalytische Wirkung der Ionen des Wassers benutzen. Reaktionen, die auf den Einfluss freier Wasserstoff- oder Hydroxylionen zurückzuführen sind, werden, wenn ihr Verlauf eine chemische oder physikalische Messung zulässt, hierzu herangezogen. Die Konzentration einer Lösung an Wasserstoff- oder Hydroxylionen, die der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion proportional sein muss, lässt sich berechnen, wenn man die Geschwindigkeit kennt, mit der die Reaktion bei Anwendung einer Lösung von bekanntem Gehalt an Wasserstoff- oder Hydroxylionen verläuft.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 209.

Hierher gehört das Verfahren der Esterverseifung. Die Geschwindigkeit, mit der ein Ester unter dem Einfluss von Wasserstoff-, beziehungsweise Hydroxylionen verseift, in Alkohol und Säure zerlegt wird, ist zuerst von Ostwald[1]) und Arrhenius[2]) gleichzeitig beobachtet worden. Die Messung des Reaktionsverlaufs geschah titrimetrisch. Zur Bestimmung der Hydrolyse verschiedener Salze hat Walker[3]) diese Methode[4]) zuerst ausgebildet. Das von ihm benutzte Methyl- und Äthylazetat hat auch Shields[5]) und einer Reihe anderer Forscher[6]) zu derartigen Untersuchungen gedient.

Auch die Spaltung des Rohrzuckers in Lävulose und Dextrose erfolgt unter der Einwirkung von Wasserstoffionen. Da sich der Verlauf dieser Reaktion polaristrobometrisch beobachten lässt, haben J. Walker und E. Aston[7]) sie zur Bestimmung der Hydrolyse herangezogen. Diese Inversionsmethode hat vielfach Anwendung gefunden; Vorbedingung ist natürlich, dass die zu untersuchenden Salze saure Reaktion zeigen, da sich die Reaktion ja unter dem Einfluss der Wasserstoffionen vollzieht. C. Kullgren[8]) hat in seinen Studien über die Inversion die speziellen Eigentümlichkeiten klar gelegt, die bei der Bestimmung der Hydrolyse nach der Inversionsmethode in Betracht kommen.

Zur Bestimmung sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen haben Bredig und Fraenkel[9]) ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Zersetzung von Diazoessigsäureäthylester unter dem Einfluss der Wasserstoffionen gemessen wird. Der bei der Zersetzung dieses Esters entwickelte Stickstoff wird gasvolumetrisch bestimmt.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Salzen benutzen Wladimir E. Pawloff und D. G. Gerassimoff[10]). Die durch Hydrolyse entstandenen Wasser-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 112.
[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **1**, 110.
[3]) Ebenda **4**, 319.
[4]) Siehe Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, S. 10 ff.
[5]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **12**, 167.
[6]) Vergl. die Abhandlung von A. Naumann u. A. Rücker l. c.
[7]) Journal of the American Chemical Society **18**, 120 u. 693; Zeitschrift f. physikal. Chemie **17**, 750 R.
[8]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **41**, 407.
[9]) Zeitschrift f. Elektrochemie **11**, 525.
[10]) Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. **36**, 566; durch Journal of the Chemical Society **85** u. **86**, Abstr. II, 546.

stoffionen machen aus einer Kaliumjodid-jodatlösung Jod frei. Die Menge desselben wird titrimetrisch bestimmt und gibt die Möglichkeit, die Hydrolyse zu berechnen.

Auf derselben Grundlage baut Seth E. Moody[1]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Metallen auf, da eine Anzahl von Metallsalzen bei Gegenwart des Jodid-Jodatgemischs vollständig hydrolysiert werden; die Menge des ausgeschiedenen Jods ist dann nicht nur ein Mafs für die Hydrolyse, sondern auch für die Menge des vorhandenen Metalls. (Auf Moody's Abhandlung komme ich später noch ausführlicher zurück.)

Die hemmende Wirkung von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die verzuckernde Wirkung der Diastase bildet die Grundlage eines Verfahrens, das R. W. Wood[2]) ausgearbeitet hat.

Will und Bredig[3]) bestimmten freie Hydroxylionen nach einem Verfahren, dem die Überführung von Hyoszyamin in Atropin zu Grunde liegt.

Eine Methode, die auf der durch freie Hydroxylionen bewirkten Zersetzung des Diazetonalkohols beruht, und bei der die Zusammensetzung der Lösungen dilatometrisch gemessen werden, brachte Koelichen[4]) in Vorschlag.

Schliesslich ist hier noch ein Verfahren zu erwähnen, das sich auf die Überführung des Kotarnins[5]) durch Hydroxylionen in die optisch inaktive Hydroxylform stützt. Die Messung geschieht spektrometrisch.

Den bisher erwähnten Methoden steht gegenüber die Bestimmung der Hydrolyse durch Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit. Hydrolysierte Salzlösungen zeigen nämlich abnorme Leitfähigkeit. Einer ganzen Reihe von Arbeiten liegt diese Methode zu Grunde, deren weitgehende Anwendungsfähigkeit sie wertvoll macht.

In einer soeben erschienenen, interessanten Arbeit über die Kaustisierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk bestimmen nach dieser Methode M. Le Blanc und K. Novotný[6]) die hydro-

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 121.

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **15**, 502. R.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2777.

[4]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **33**, 171.

[5]) J. F. Dobbie, A. Lander und C. K. Finkler, Zeitschrift f. physikal. Chemie **50**, 366. R.

[6]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 181.

lytische Spaltung des Kalziumkarbonats. Auf diese Arbeit komme ich an anderer Stelle nochmals zurück.

Zu den Methoden von beschränkter Anwendbarkeit gehört ein Verfahren, das Gernez[1]) bei der Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Erdalkali-Bikarbonaten zur Anwendung brachte. Durch einen indifferenten Gasstrom trieb er das in der Lösung vorhandene freie Kohlendioxyd aus. Das Gewicht desselben gibt die Unterlagen für die Berechnung. Nach derselben, entsprechend abgeänderten Methode, Austreiben und Bestimmen eines durch Hydrolyse frei werdenden Gases, wurde auch die Untersuchung von Alkalisulfhydraten, Alkalicyaniden etc. vorgenommen.

Auch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung [H. Goldschmidt und O. Girard[2])] sowie die Ausschüttelung eines der Reaktionsprodukte [Hantzsch und Sebald[3])] ist zur Bestimmung der Hydrolyse herangezogen worden.

Bei der Untersuchung von Eisenchloridlösungen kann man sich entweder nach G. Wiedemann[4]) auf die Verschiedenheit des Molekularmagnetismus von Eisenchlorid und Eisenhydroxyd stützen, oder aber nach dem Vorgang von B. E. Moore[5]) die verschiedene Durchsichtigkeit der Lösungen spektrophotometrisch verfolgen.

Die verschiedenartigen Verfahren, die sonst noch zur Untersuchung hydrolytischer Spaltung gedient haben, lassen sich nach den Angaben in der Abhandlung von A. Naumann und A. Rücker leicht auffinden.

Bislang nicht erwähnt habe ich die hierher gehörige Destillationsmethode, die, zuerst von Dibbits[6]) zur Untersuchung von Ammoniumsalzen und Azetaten angegeben, neuerdings von A. Naumann und seinen Schülern weiter ausgebildet worden ist. Die Anwendung dieses Verfahrens ist an das Vorhandensein eines flüchtigen Produktes der Hydrolyse gebunden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens geben A. Naumann und W. Müller[7]) im Anschluss an die erwähnte Arbeit. Sie erläutern es an der wässrigen Lösung von Natriumphenolat:

---

[1]) Siehe Naumann, Allgemeine u. physikal. Chemie, S. 546.
[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **20**, 646, R.
[3]) Ebenda **30**, 258.
[4]) Siehe Naumann, Allgemeine u. physikal. Chemie, S. 548.
[5]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **40**, 111, R.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **5**, 820.
[7]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 218.

stoffionen machen aus einer Kaliumjodid-jodatlösung Jod frei. Die Menge desselben wird titrimetrisch bestimmt und gibt die Möglichkeit, die Hydrolyse zu berechnen.

Auf derselben Grundlage baut Seth E. Moody[1]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Metallen auf, da eine Anzahl von Metallsalzen bei Gegenwart des Jodid-Jodatgemischs vollständig hydrolysiert werden; die Menge des ausgeschiedenen Jods ist dann nicht nur ein Mafs für die Hydrolyse, sondern auch für die Menge des vorhandenen Metalls. (Auf Moody's Abhandlung komme ich später noch ausführlicher zurück.)

Die hemmende Wirkung von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die verzuckernde Wirkung der Diastase bildet die Grundlage eines Verfahrens, das R. W. Wood[2]) ausgearbeitet hat.

Will und Bredig[3]) bestimmten freie Hydroxylionen nach einem Verfahren, dem die Überführung von Hyoszyamin in Atropin zu Grunde liegt.

Eine Methode, die auf der durch freie Hydroxylionen bewirkten Zersetzung des Diazetonalkohols beruht, und bei der die Zusammensetzung der Lösungen dilatometrisch gemessen werden, brachte Koelichen[4]) in Vorschlag.

Schliesslich ist hier noch ein Verfahren zu erwähnen, das sich auf die Überführung des Kotarnins[5]) durch Hydroxylionen in die optisch inaktive Hydroxylform stützt. Die Messung geschieht spektrometrisch.

Den bisher erwähnten Methoden steht gegenüber die Bestimmung der Hydrolyse durch Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit. Hydrolysierte Salzlösungen zeigen nämlich abnorme Leitfähigkeit. Einer ganzen Reihe von Arbeiten liegt diese Methode zu Grunde, deren weitgehende Anwendungsfähigkeit sie wertvoll macht.

In einer soeben erschienenen, interessanten Arbeit über die Kaustisierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk bestimmen nach dieser Methode M. Le Blanc und K. Novotný[6]) die hydro-

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 121.
2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **15**, 502. R.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2777.
4) Zeitschrift f. physikal. Chemie **33**, 171.
5) J. F. Dobbie, A. Lander und C. K. Finkler, Zeitschrift f. physikal. Chemie **50**, 366. R.
6) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 181.

lytische Spaltung des Kalziumkarbonats. Auf diese Arbeit komme ich an anderer Stelle nochmals zurück.

Zu den Methoden von beschränkter Anwendbarkeit gehört ein Verfahren, das Gernez[1]) bei der Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Erdalkali-Bikarbonaten zur Anwendung brachte. Durch einen indifferenten Gasstrom trieb er das in der Lösung vorhandene freie Kohlendioxyd aus. Das Gewicht desselben gibt die Unterlagen für die Berechnung. Nach derselben, entsprechend abgeänderten Methode, Austreiben und Bestimmen eines durch Hydrolyse frei werdenden Gases, wurde auch die Untersuchung von Alkalisulfhydraten, Alkalicyaniden etc. vorgenommen.

Auch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung [H. Goldschmidt und O. Girard[2])] sowie die Ausschüttelung eines der Reaktionsprodukte [Hantzsch und Sebald[3])] ist zur Bestimmung der Hydrolyse herangezogen worden.

Bei der Untersuchung von Eisenchloridlösungen kann man sich entweder nach G. Wiedemann[4]) auf die Verschiedenheit des Molekularmagnetismus von Eisenchlorid und Eisenhydroxyd stützen, oder aber nach dem Vorgang von B. E. Moore[5]) die verschiedene Durchsichtigkeit der Lösungen spektrophotometrisch verfolgen.

Die verschiedenartigen Verfahren, die sonst noch zur Untersuchung hydrolytischer Spaltung gedient haben, lassen sich nach den Angaben in der Abhandlung von A. Naumann und A. Rücker leicht auffinden.

Bislang nicht erwähnt habe ich die hierher gehörige Destillationsmethode, die, zuerst von Dibbits[6]) zur Untersuchung von Ammoniumsalzen und Azetaten angegeben, neuerdings von A. Naumann und seinen Schülern weiter ausgebildet worden ist. Die Anwendung dieses Verfahrens ist an das Vorhandensein eines flüchtigen Produktes der Hydrolyse gebunden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens geben A. Naumann und W. Müller[7]) im Anschluss an die erwähnte Arbeit. Sie erläutern es an der wässrigen Lösung von Natriumphenolat:

---

[1]) Siehe Naumann, Allgemeine u. physikal. Chemie, S. 546.
[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **20**, 646, R.
[3]) Ebenda **30**, 258.
[4]) Siehe Naumann, Allgemeine u. physikal. Chemie, S. 548.
[5]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **40**, 111, R.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **5**, 820.
[7]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 218.

»Die Lösung des Phenolats von bekannter Konzentration wurde bei durch zufliessendes Wasser konstant auf 500 *cc* erhaltenem Volum der Lösung fraktioniert destilliert und die Menge des Phenols in den für alle Versuche gleichen Destillatsvolumen von je 100 *cc* oder je 25 *cc* durch Titration mit Bromid-Bromatlösung[1]) ermittelt.«

Der Destillationsapparat besteht aus einem Fraktionierkolben von 1 *l* Inhalt, der von einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Die erste Bohrung trägt das Thermometer, die zweite ein kleines Trichterrohr zum Einfüllen der Lösung und zum Ausgleich von Druckschwankungen, das nahezu auf den Boden des Kolbens stösst. Durch die dritte Bohrung geht ein Tropftrichter, dessen spitz ausgezogenes Ausflussrohr gerade bis auf den Flüssigkeitsspiegel reicht. Das seitliche Ansatzrohr des Fraktionierkolbens, von einem Liebigschen Kühler umgeben, ist 60 *cm* lang und dann senkrecht nach unten gebogen; durch die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Gummistopfens ragt das schräg abgeschliffene Ende der Röhre in eine Bürette, die, wenn nötig, gekühlt werden kann; die zweite Bohrung trägt ein als Kühler wirkendes Glasrohr.

Eine genaue Regelung des Nachfliessens von Wasser aus dem Tropftrichter wird dadurch erreicht, dass derselbe mit einem Gummistopfen verschlossen wird, der eine spitz ausgezogene Glasröhre trägt; diese reicht bis fast an den Glashahn und gestattet infolge der aus ihr aufsteigenden Luftblasen die Beobachtung der Ablaufgeschwindigkeit. Der Stand des Wassers in dem graduierten Tropftrichter muss mit dem Stand des Destillates in der Bürette stets verglichen werden. Die Erhitzung geschieht direkt auf dem Drahtnetz. Um Kondensation der Dämpfe zu vermeiden, wird der Hals und der obere Teil des Kolbens möglichst in Tücher gepackt.

Aus den überdestillierten Phenolmengen lässt sich, wie A. Birnbaum[2]) zeigt, der Betrag der Hydrolyse berechnen. Hinsichtlich ihres Gehalts an freiem Phenol kann man die Phenolatlösung vergleichen mit einer reinen Phenollösung, die Destil'ate mit dem gleichen Phenolgehalt liefert. Die für diese geltende Beziehung:

$$\frac{\text{Phenolgehalt des Destillates (d)}}{\text{Phenolgehalt der destillierten Lösung (a)}} = \text{Const. (Q)}$$

[1]) In betreff der Phenolbestimmung mit Bromid-Bromatlösung siehe W. Fresenius und L. Grünhut, diese Zeitschrift 38, 298 ff.

[2]) Dissertation. Giessen 1906; vom Verfasser eingesandt.

gilt also auch hier. Unter Anwendung dieses Quotienten lässt sich der Betrag der Hydrolyse in Prozenten der jedesmal zu Beginn der Destillation vorhandenen gesamten Menge Phenols für die betreffende Konzentration berechnen zu:

$$x_{\%} = \frac{d \cdot 100}{Q \cdot a}.$$

Nach der beschriebenen Destillationsmethode haben Naumann[1]) und seine Schüler die Hydrolyse des Natriumphenolats und einer grossen Reihe von Ammonsalzen beim Siedepunkt der wässrigen Lösungen ermittelt. Beim Natriumphenolat wurde festgestellt, dass die Hydrolyse stark mit der Verdünnung wächst. Das Gleiche gilt auch für die Ammoniumsalzlösungen, jedoch erfolgt — abgesehen vom Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid — die Zunahme nicht genau nach dem Massenwirkungsgesetz in der Ostwald'schen Form.

Wichtig für die Praxis des Analytikers ist das folgende Ergebnis der Untersuchungen: »Aus den hydrolytischen Bestimmungen sowohl, als auch nach den gelegentlich der ausgeführten maſsanalytischen Bestimmungen mit verdünnten Lösungen unmittelbar gemachten Beobachtungen ergibt sich die Mahnung, Ammoniak, besonders in verdünnten Lösungen nicht mit Schwefelsäure zu titrieren, sondern mit Salzsäure, weil die merkliche Hydrolyse des Ammoniumsulfats bei der Titration ein zu frühes Eintreten der sauren Reaktion bedingt.«

Die Hydrolyse von Nitrozellulose und Nitroglyzerin und Gemischen der beiden in Form von Kordit und Ballistit haben O. Silberrad und R C. Farmer[2]) untersucht. Infolge der gleichzeitig eintretenden Reduktion der Salpetersäure liegen abnorme Verhältnisse vor.

---

[1]) A. Naumann und A. Rücker, Journ. f. prakt. Chemie **74**, 249.
[2]) Proceedings of the Chemical Society **22**, 270.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Das Trocknen im Leuchtgasstrom empfehlen Messrs. Davis[1]) bei Substanzen, bei denen dieser Prozess unter Luftabschluss vor sich gehen muss. Der Apparat der Verfasser stellt eine horizontal befestigte Glasröhre dar, welche die betreffende Substanz enthält, und durch deren eine Mündung Leuchtgas einstromt. Aus der anderen wird dieses zu einem Brenner geleitet, dessen Flamme den Inhalt eines Kolbens, Wasser oder irgend eine andere Heizflüssigkeit, zum Sieden bringt. Der erzeugte Dampf wird in ein zweites, weiteres Glasrohr geleitet, welches als Heizmantel das erstere umschliesst. Seine Wärme an dieses abgebend, durchzieht der Dampf den ganzen Zwischenraum und wird aus ihm samt der kondensierten Flüssigkeit durch ein Ableitungsrohr entfernt. Wenn etwa im Leuchtgas vorhandene Mengen von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder Kohlensäure zersetzend auf die zu trocknende Substanz einwirken könnten, so muss das Gas vor seinem Eintritt in die Trockenröhre durch eine mit den nötigen Absorptionsmitteln gefüllte Waschflasche geleitet werden. Bei sehr feuchten Körpern kann das Leuchtgas eine so grosse Quantität Wasser mit sich führen, dass sie die Flamme zum Erlöschen bringt; in diesem Falle ist zwischen Brenner und Trockenrohr eine leere Flasche einzuschalten, welche das Kondensationswasser aufnimmt.

Ähnliche Vorrichtungen sind schon mehrfach angegeben worden; so wurde zum Beispiel im hiesigen Laboratorium früher bei der Extraktbestimmung im Wein eine solche benutzt.[2])

Zur Filtration fein verteilter Niederschläge empfiehlt S. Palmer[3]) die alte Methode, 1—2 Tropfen Eiweiss der zu filtrierenden Flüssigkeit zuzusetzen, das Gemisch umzurühren und schnell aufzukochen. Das hierbei koagulierende Eiweiss reisst die suspendierten Teilchen des Niederschlags mit sich und ermöglicht ein klares Filtrat.

---

[1]) Journ. gaslight 58, 348; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 19, 1363.

[2]) Vergl. R. Fresenius und E. Borgmann, diese Zeitschrift 22, 46.

[3]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung 26, 144.

Zur kontinuierlichen Ermittelung des spezifischen Gewichtes von Destillaten im Fabrikbetriebe haben H. Mittler und L. Neustadtl[1]) eine Vorrichtung konstruiert, die zum Patent angemeldet ist. Sie besteht im wesentlichen in einem Zylinder, der von einem Teil des Destillates dauernd durchflossen wird. In diesem Zylinder befindet sich ein Thermometer und ein Aräometer, so dass man immer sowohl die Temperatur als auch Dichte und Farbe des Destillates beobachten kann. Für Öle, die mit Dampf destilliert werden, ist ein Wasserabscheider angebracht.

Über einen Apparat zur Stickstoffbestimmung berichten Nicolas und Deland.[2]) Porscher und Brisac[3]) hatten früher einen Apparat zur Zersetzung von Ammonsalzen mit Natriumhypobromit angegeben, dessen Besonderheit darin besteht, dass es möglich ist, während des Versuchs neue Flüssigkeit zufliessen zu lassen.

Dieses Instrument haben Nicolas und Deland nun verbessert, indem sie das komplizierte und leicht zerbrechliche, auf den Zersetzungskolben aufgesetzte Mittelstück ausschalten und den Kolben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschliessen. Durch die eine Öffnung geht eine Verbindung nach einer mit Glashahn versehenen und die Hypobromitlösung enthaltenden Flasche, welche nach aussen abgeschlossen ist und einen seitlich angebrachten Stutzen besitzt. In diesem ist der eine Schenkel eines T-Rohres befestigt, dessen zweiter Arm nach dem Gasmesserrohr führt und dessen dritter mit der zweiten Öffnung des Zeretzungskolbens verbunden ist. Auf diese Weise stehen alle Teile des Apparates unter sich in Verbindung und sind von der atmosphärischen Luft abgeschlossen; aus diesem Grunde ist ein Nachfüllen der Hypobromitlösung möglich, ohne dass eine Volumenänderung im Inneren des Apparats verursacht wird.

Einen neuen Spektralbrenner haben E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers[4]) konstruiert.

Die Verfasser benutzen das zuerst von Lockyer[5]) angegebene Prinzip, den zu untersuchenden Körper durch einen Zerstäuber der nicht

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**. 1023.

[2]) Annal. chim. analyt. **10**, 7; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**. 691.

[3]) Zeitschrift f. d. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 7, 282.

[4]) Chemiker-Zeitung **30**. 704.

[5]) Studien zur Spektralanalyse, Leipzig 1879.

leuchtenden Bunsenflamme zuzuführen. Diese Idee wurde weiterhin von Beckmann[1]) und Rupp[2]) bei der Konstruktion von Spektralbrennern verwendet. Ersterer hat zum Zweck der Verstäubung die Elektrolyse von Lösungen des zu untersuchenden Körpers herangezogen. Benutzt man hierbei Elektroden mit kleiner Oberfläche (Drähte), so werden durch die aufsteigenden Gasbläschen Tröpfchen der Flüssigkeit in äusserst feiner Verteilung mit emporgerissen und können der Flamme zugeführt werden.

Dies wird auf dem kürzesten Wege ermöglicht, wenn die Elektrolyse in dem Brenner selbst vorgenommen wird. Um dies zu erreichen, haben Riesenfeld und Wohlers das Brennerrohr am unteren Ende konisch erweitert und mit Klemmschrauben versehen, die aussen mit der Stromquelle verbunden werden und nach innen Elektrodendrähte aus Platiniridium tragen. Das breite untere Ende des Brennerrohrs steht auf einer von dem Brennerfuss getragenen und von dem Gaszuführungsrohr durchsetzten Platte. Letztere trägt ein gleichfalls von dem Gaszuführungsrohr durchsetztes Glasschälchen mit der zu elektrolysierenden Flüssigkeit. Sobald man das Brennerrohr aufsetzt, wobei der konische Teil das Glasschälchen bedeckt, tauchen die Elektroden in die Lösung und die Elektrolyse kann beginnen.

Am meisten empfiehlt sich eine Spannung von 8 Volt bei 0,2—1 Ampère, doch können auch stärkere Spannungen (bis zu 16 Volt) benutzt werden. Bei Verwendung der elektrischen Lichtleitung kann man sich als Vorschaltwiderstand einer Glühlampe von entsprechendem Widerstand bedienen, die sich dann gleichzeitig zur Beleuchtung der Skala des Spektroskops benutzen lässt. Liegen zur Untersuchung Kupfer- oder Thalliumverbindungen vor, bei welchen sich das Metall leicht an der Kathode abscheidet, so schaltet man in den Stromkreis noch einen Kommutator ein, welcher von Minute zu Minute in Tätigkeit gesetzt wird.

Da das die Lösung enthaltende Gefäss leicht gegen andere auszutauschen ist, so kann die spektralanalytische Prüfung einer Anzahl verschiedener Untersuchungsobjekte unmittelbar nach einander erfolgen. Die Besorgnis, dass sich im Brennerrohr während einer Analyse Anteile der Substanz festsetzen und sodann bei der folgenden Analyse störend

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **34**, 593 (1900); **35**, 443, 652 (1900); **40**, 465 (1904).

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **38**, 107 (1904).

wirken könnten, ist unbegründet, da nach Unterbrechung der Elektrolyse der Gasstrom vorhandene Reste in Bruchteilen einer Minute entfernt. Nach angestellten Versuchen reicht der 2 *cc* fassende Inhalt der Schälchen aus, um eine 2 Stunden andauernde Färbung der Flamme zu erzeugen; nach Verlauf dieser Zeit ist die Flüssigkeit teils verdunstet, teils verspritzt, so dass ein Nachfüllen von Wasser notwendig wird, während eine Beschickung mit neuer Lösung erst nach mehrstündiger Benutzung sich als nötig erweist. Da der Brenner ein ruhiges, intensives und gleichmäfsig gefärbtes Licht gibt, so ist er auch als monochromatische Lichtquelle für Polarisationszwecke zu empfehlen. In diesem Falle wird das betreffende Gefäss mit 5-prozentiger Natronlauge angefüllt. — Vornehmlich leistet der Brenner bei der Untersuchung der Erdalkalimetalle gute Dienste. Man behandelt 0,1—0,5 *g* des bei der Analyse erhaltenen Gemisches der Karbonate mit 0,5—1 *cc* einer 10-prozentigen Salzsäure und füllt die Lösung auf 2 *cc* mit Wasser auf. Aus dem Spektrum einer solchen Lösung lassen sich nun nicht nur die Bestandteile qualitativ feststellen, sondern auch Anhaltspunkte über das vorliegende Quantitätsverhältnis gewinnen.

Hinsichtlich der zur Erzeugung einer gerade noch sichtbaren Flammenfärbung bei diesem Brenner notwendigen Substanzmenge liegen bisher keine definitiven Zahlen vor; nach einer vorläufigen Mitteilung der Verfasser sollen sie den Werten, welche Kirchhoff und Bunsen in ihrer grundlegenden Arbeit gefunden haben, fast gleichkommen.

Die Herstellung des Brenners ist der Firma Franz Hugershoff in Leipzig übertragen.

Über ein neues Tropfglas wird von W. Iwanow[1]) berichtet. Ein bis auf den Boden eines birnenförmigen Gefässes reichendes Glasrohr, welches nur einen geringen Durchmesser besitzt, ist in den oberen Teil der Wandung eingeschmolzen. Nach aussen setzt es sich in ein gleichfalls eingeschmolzenes Ausgussröhrchen fort, über welches seiner leichten Zerbrechlichkeit wegen ein mit einem Glasstäbchen verschliessbarer Gummischlauch gezogen werden kann. Den Verschluss der Flasche bildet eine dünne Gummikappe, wie solche bei bakteriologischen Arbeiten gebräuchlich ist; den gleichen Dienst leistet auch ein Gummistopfen, in welchem eine mit einem Gummiballon versehene Glasröhre befestigt ist. Wird nun auf die Gummiplatte (oder den Ballon) ein Druck aus-

---

[1]) Chemiker-Zeitung 30, 19.

geübt, so entleert sich der Inhalt des zirka 75 *cc* fassenden Behälters, und zwar hängt es von der Stärke des Druckes ab, die Flüssigkeit als Strahl oder in Gestalt von Tropfen ausfliessen zu lassen.

In einer ergänzenden Mitteilung macht Iwanow[1]) darauf aufmerksam, dass für medizinische und bakteriologische Zwecke die eben beschriebene Tropfflasche den Übelstand zeigt, dass nach Aufhebung des Drucks auf die Gummiplatte, die Luft durch das Ausgussröhrchen und das anschliessende Kapillarrohr in die Flasche zurückströmt. Hierbei kann deren Inhalt leicht verunreinigt werden. Der Verfasser setzt zur Vermeidung dieses Missstandes in einen passenden Ausschnitt der Gummiplatte einen kleinen unverschlossenen Glasballon, welcher mit zwei seitlich am Boden sitzenden Öffnungen versehen und mit Watte gefüllt ist. Wenn man die Tropfflasche in Tätigkeit setzen will, verschliesst man die obere Öffnung des kleinen Glasballons mit dem Finger und drückt die Gummiplatte nieder. Lüftet man dann den Finger, so tritt die Luft durch den Glasballon ein und wird dabei durch dessen Wattefüllung filtriert.

Ein Stativ zur Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen für Bestimmungen im Anschütz-Roth'schen Apparat beschreibt O. Frey[2]). Mit dieser Vorrichtung will der Verfasser die Nachteile beseitigen, welche die bisher gebräuchliche Befestigungsweise der Röhrchen am Thermometer mit Gummi, Draht, Papier etc. mit sich führt. Der Apparat besteht aus einer kreisförmigen Metallscheibe als Grundplatte, über welcher sich in horizontaler Lage und in gewissen Abständen zwei gleichfalls aus Metall angefertigte Ringe befinden. Sie sind an dünnen Stäbchen befestigt, welche sich senkrecht aus dem Rande der Metallscheibe erheben und an ihrem oberen Teil durch ein elastisches Metallband zusammen gehalten werden. Durch die Ringe sind mehrere, unter einander korrespondierende Löcher gebohrt, welche zur Aufnahme der Schmelzpunktsröhrchen bestimmt sind. Das Quecksilbergefäss des Thermometers wird durch die Metallringe bis auf die Bodenplatte geschoben, auf welcher auch die Schmelzpunktsröhrchen ruhen. Die ganze Vorrichtung wird durch das elastische Metallband an das Thermometer angeklemmt. Die Bodenplatte ist geschwärzt, um Spiegelungen zu vermeiden, welche das beginnende Schmelzen der betreffenden Subtanz nicht scharf

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 272.
[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **60**, 304.

erkennen lassen würden. Das Stativ ist für die gewöhnlichen, geeichten Charlottenburger Thermometer von 7 *mm* Durchmesser eingerichtet und von P. Haack, Wien, zu beziehen.

Ein Indikator ist nach E. Fuld[1]) aus gewöhnlichem Rot- oder Blaukohl herzustellen, indem man diesen nach dem Zerpflücken mit Wasser überdeckt und auskocht oder das Gemisch während eines Tages bei Zimmertemperatur stehen lässt. Nach dem Abgiessen der Lösung durch ein Sieb wird diese auf ein kleines Volumen eingedampft und mit etwas Alkohol versetzt. — Ein anderes Verfahren besteht darin, direkt mit Alkohol zu extrahieren. Die so erhaltene Lösung des Indikators zeigt bei Gegenwart von Säure eine rote und in Gegenwart von Alkali eine grüne Färbung und liefert beim Titrieren mit Alkali bessere Resultate als beim Arbeiten mit Säure. Ein Tropfen einer $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bringt bei mäfsigem Zusatz des Indikators den Farbenumschlag scharf und rein hervor, während ein Überschuss an Indikator einen blauen Ton als Neutralfarbe verursacht; derselbe ist durch Safran zu beseitigen. — Bei Ausführung einer Titration soll eine weisse Unterlage verwendet und die Reaktion im auffallenden Licht beobachtet werden.

Weitere Vorschriften für die Herstellung des Indikators sind von J. Petrow[2]) angegeben. Entweder werden 500 *g* zerkleinerten Rotkohls während einer Stunde mit Wasser gekocht, so dass man einen 750 *cc* betragenden Auszug erhält, welchem 250 *cc* 95-prozentigen Alkohols zuzusetzen sind, oder man erschöpft 500 *g* Rotkohl im Perkolator mit 1 *l* Alkohol. — Nach dem Verfasser sind die dargestellten blauvioletten Flüssigkeiten Monate hindurch unverändert haltbar und müssen noch mit Alkali versetzt werden, um die Zusammensetzung zu gewinnen, bei welcher ein Tropfen Normalalkalilösung den Farbenumschlag hervorruft. In diesem Zustande von bläulicher Farbe erscheint der Indikator in starker Verdünnung farblos oder nur schwach gefärbt.

F. Roggi[3]), C. Frerichs[3]) und P. Krebitz[3]) weisen darauf hin, dass dieser Indikator schon seit langer Zeit bekannt ist und die üblichen an Empfindlichkeit nicht übertrifft.

---

[1]) Münchener mediz. Wochenschrift 1905, 1197; durch Pharm. Zentralhalle 47, 37.

[2]) Pharm. Zeitung 1905, S. 990; durch Pharm. Zentralhalle 47, 362.

[3]) Chemiker-Zeitung 29, 1182.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Kalks. Nach A. W. B.[1]) ergibt die Abscheidung des Kalziums mit Ammoniumoxalat aus schwach ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und die Überführung des Oxalats in Ätzkalk oder Sulfat genaue Resultate; ein Überschuss von Ammoniumoxalat ist ohne Nachteil. Die Abscheidung des Kalks als Oxalat ist auch bei Gegenwart von freier Essigsäure, Oxalsäure, Salizylsäure oder Zitronensäure ausführbar. Das bei Abwesenheit von Ammonsalzen abgeschiedene Kalziumoxalat bietet beim Filtrieren Schwierigkeiten. die durch Zufügen von Essigsäure gemindert werden. Vorhandene Ammonsalze und Erhitzen der Fällung erleichtern die Filtration und das Auswaschen des Niederschlags, ohne in sonstiger Weise die Bestimmung zu beeinträchtigen.

Bei der Abscheidung des Kalks neben anderen Metallsalzen wird gewöhnlich ein reines Kalziumoxalat erhalten, wenn bei der Fällung ein Überschuss von freier Essigsäure vorhanden ist. Das Auswaschen des Niederschlags geschieht alsdann mit Wasser, das 1 % Ammoniumoxalat und 1 % freie Essigsäure enthält. Bei den nachstehend erwähnten Versuchen des Verfassers enthielten die Lösungen 8 % freie Essigsäure und 0,2 *g* Kalk. Grössere Mengen von Alkalisalzen erhöhen die Resultate und machen eine doppelte Abscheidung des Niederschlags erforderlich. Zink, Baryum und Blei müssen vor der Kalkfällung entfernt werden, ebenso irgend erheblichere Mengen von Nickel und Kobalt. Kupfer, Uran und Arsen beeinträchtigen die Fällung nicht. Molybdän wird nur in geringer Menge mitgefällt.

Bei Gegenwart von Aluminium neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak, bringt den entstandenen Niederschlag durch eine ganz geringe Menge Salzsäure wieder in Lösung und versetzt mit 8—10 % freier Essigsäure; durch Zufügen von Ammoniumoxalat wird zunächst die geringe Menge freier Salzsäure zerstört und durch weiteren Zusatz der Kalk vollständig gefällt. Der so erhaltene Niederschlag ist frei von Aluminium. Eisen, wenn es als Ferrisalz vorhanden ist, wird in irgend erheblicher Weise nicht mitgefällt, ebensowenig Phosphorsäure. Mangan, auch wenn es nur in geringer Menge vorhanden

[1]) Chem. News **90**, 248.

ist, wird teilweise mit dem Kalziumoxalat gefällt. Die Trennung des Mangans vom Kalk geschieht am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse, ammoniakalische Lösung. Eben so gut kann man jedoch das Mangan zunächst unberücksichtigt lassen, es in dem gewogenen Niederschlag bestimmen und in Abzug bringen. Chromoxyd zeigt zwar keine Neigung, mit in das Kalziumoxalat überzugehen, hindert aber dessen vollständige Abscheidung; nur bei einem sehr grossen Überschuss von Ammoniumoxalat und mehrtägigem Stehen der Fällung lassen sich bessere Resultate erreichen. Chromsäure beeinflusst die Fällung nicht, wird jedoch in heisser Lösung durch die Oxalsäure reduziert, weshalb die Fällung in der Kälte vorgenommen werden muss.

Bei der Bestimmung kleiner Mengen von Kalk neben relativ grossen Mengen von Magnesia ist zu berücksichtigen, dass Kalziumoxalat von Magnesiumchlorid gelöst wird und Magnesiumoxalat nur wenig in Wasser löslich ist. Um eine vollständige Abscheidung des Kalks zu erreichen, muss man daher die gesamte Magnesia in Oxalat verwandeln und die Lösung so weit verdünnen, dass kein Magnesiumoxalat auskristallisieren kann. Freies Ammoniak und Erwärmen der Lösung begünstigen die Abscheidung von Magnesia, während sie durch Ammoniumchlorid verzögert wird. Man wird daher in folgender Weise günstige Resultate erhalten: Man versetzt die neutralisierte Lösung, die in 100 *cc* nicht mehr als 0,15 *g* Magnesia enthalten darf, mit mindestens 10 *g* Ammoniumchlorid, dann mit 2—3 Volumprozenten Essigsäure und schliesslich mit Ammoniumoxalat. Die Menge des letzteren muss das vierfache Gewicht der vorhandenen Magnesia betragen und ausserdem zur Fällung des Kalks hinreichen. Grössere Mengen von Ammoniumoxalat oder Ammoniumchlorid stören nicht. Die Lösung wird gut umgerührt, jedoch nicht erwärmt und kann nach einstündigem oder längerem Stehen filtriert werden. Auf diesem Wege ergaben sich bei der Bestimmung von 13—66 *mg* Kalk neben 0,625 *g* Magnesia sehr zufriedenstellende Resultate.

R. Hefelmann[1]) erhielt bei der Bestimmung des Kalks in gebranntem Magnesit nach dem folgenden Verfahren ohne doppelte Fällung des Kalks richtige Resultate. Man löst 1 *g* gebrannten Magnesit in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab, entfernt das Eisen durch wiederholte Fällung mit Ammon und bringt das mit Salzsäure bis zur

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 193.

schwach sauren Reaktion versetzte Filtrat auf 500 *cc*. 250 *cc* dieser Lösung werden hierauf mit 3 *g* Chlorammonium versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf 500 *cc* verdünnt und in der Siedhitze mit 100 *cc* einer 2-prozentigen Ammoniumoxalatlösung gefällt.

Nach C. Stolberg[1]) erhält man bei der Trennung von Kalk und Magnesia nach der Oxalatmethode sehr gute Resultate, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden: Anwendung stark verdünnter Lösungen, Zugabe von genügend viel Chlorammonium, Fällung mit einem grossen Überschuss von Ammoniumoxalat in der Siedhitze, Filtrieren nach 12-stündigem Stehen, Lösen des Kalziumoxalats in Salzsäure und Wiederholung der Fällung nach gleicher Methode.

Da dieses Verfahren jedoch längere Zeit erfordert, hat der Verfasser die nachstehende Methode ausgearbeitet, die gute Resultate liefert und rasch zum Ziele führt. Die Lösung des Kalzium- und Magnesiumsalzes wird in einer Platinschale mit überschüssiger reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft, dann auf dem Sandbade vorsichtig so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, und die überschüssige Schwefelsäure schliesslich durch direktes Erhitzen über einer kleinen Bunsenflamme vollständig verjagt. Der neutrale und chlorfreie Rückstand wird nun mit wenig Wasser übergossen und eine Minute lang unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade digeriert, so dass eine konzentrierte Lösung von $MgSO_4 + 7\,H_2O$ entsteht; ein geringer Überschuss von Wasser schadet nicht. Man gibt dann Methylalkohol hinzu, den man mit 10 Volumprozenten absolutem Äthylalkohol versetzt hat; von diesem Gemisch wird das Magnesiumsulfat vollständig aufgenommen, während das Kalziumsulfat zurückbleibt. Nach wenigen Minuten wird das Kalziumsulfat auf ein Filter gebracht und mit einer Lösung von 5 Volumteilen absolutem Äthylalkohol in 95 Volumteilen Methylalkohol gut ausgewaschen. Bei dieser Art des Filtrierens und Auswaschens wird kein Magnesiumsulfat ausgeschieden und nicht die geringste Spur Kalziumsulfat gelöst. Das Kalziumsulfat wird bei 105° C. getrocknet, vom Filter, das für sich verascht wird, möglichst getrennt und mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure durchfeuchtet. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure wird bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und gewogen. Das magnesiumhaltige, alkoholische Filtrat wird direkt mit Wasser verdünnt, bis zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt und die Magnesia dann in üblicher Weise abgeschieden.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 741 u. 769.

Man kann auch die im Filtrate vorhandene Schwefelsäure bestimmen und aus dem erhaltenen Baryumsulfat den Gehalt an Magnesia berechnen.

O. Forte[1]) bestimmt Kalk und Magnesia in Lösungen, die keine anderen Metalle enthalten, auf indirektem Wege. Man fällt die zu untersuchende Lösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht die Karbonate und wägt die Summe der Oxyde, die dann in Sulfate übergeführt, geglüht und wieder gewogen werden.

Das in gewöhnlicher Weise abgeschiedene Kalziumoxalat hat meist die Eigenschaft, sich langsam abzusetzen und leicht durch das Filter zu gehen. Diesen Übelstand vermeidet V. Paguireff[2]), indem er die neutrale Lösung in der Kälte mit einem Überschuss von Oxalsäure versetzt, dann unter beständigem Umrühren tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugibt und erhitzt, bis das überschüssige Ammoniak entfernt ist. Der so erhaltene Niederschlag ist grobkörnig und leicht zu filtrieren.

E. Kettler[3]) empfiehlt in Fällen, wo kein Gebläse zur Verfügung steht, um Kalziumoxalat in Ätzkalk überzuführen, in folgender Weise zu verfahren. Man löst den geglühten Niederschlag in Salzsäure, versetzt die möglichst konzentrierte Lösung mit einem geringen Überschuss von Schwefelsäure und 4 Teilen Alkohol und bestimmt das abgeschiedene Kalziumsulfat.

O. Brück[4]) hält das vorstehende Verfahren für überflüssig, da sich das Glühprodukt des Kalziumoxalats durch Einwerfen eines Stückchens Ammoniumkarbonat oder durch Befeuchten mit 1 – 2 Tropfen einer konzentrierten Ammoniumkarbonatlösung sehr leicht in Kalziumkarbonat überführen lässt.

Da Brück in Zweifel setzt, ob das Kalziumoxalat aus essigsaurer Lösung vollständig gefällt wird, hat Utz[5]) durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass der Kalk aus essigsaurer Lösung eben so quantitativ abgeschieden wird als aus ammoniakalischer Lösung. Die Fällung aus essigsaurer Lösung besitzt dabei den Vorzug, dass der Niederschlag kristallinisch ausfällt und sich rascher abscheidet.

---

[1]) Gaz. chim. ital. **24**. I, 207; Chem. Zentralblatt **65**. 1, 1097.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **34**. 195; Chem. Zentralblatt **78**, I, 1307.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**. 685.
[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 953.
[5]) Österreich. Chemiker-Zeitung **7**, 510.

W. H. Hess[1]) glüht das abgeschiedene Kalziumoxalat, gibt zu dem Glührückstande gleiche Mengen von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat und erhitzt bei bedecktem Tiegel mäfsig, bis die Ammonsalze völlig verjagt sind. Der Rückstand kann dann als Kalziumsulfat gewogen werden.

M. Passon[2]) hat ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Kalks, speziell für den Fall der Anwesenheit von Phosphorsäure, vorgeschlagen, das von ihm wiederholt abgeändert worden ist. Die kalkhaltige Substanz wird mit verdünntem Königswasser behandelt und ein aliquoter Teil der Lösung mit stark verdünntem Ammoniak (1 : 5) sorgfältig neutralisiert, bis sich der entstehende Niederschlag beim Umschwenken nicht wieder löst. Hierauf gibt man 25 *cc* der verdünnten Wagner'schen Lösung (20 *g* kristallisierte Zitronensäure und 0,1 *g* Salizylsäure auf 1 *l*) hinzu, wobei sich der Niederschlag innerhalb weniger Minuten wieder lösen muss, anderenfalls der Versuch zu verwerfen und zu wiederholen ist. Dann versetzt man noch weiter mit 12—13 *cc* derselben Wagner'schen Lösung, verdünnt auf 200 *cc* und erhitzt zum lebhaften Kochen. Man trägt nun festes Ammoniumoxalat ein, anfangs nur einige Körnchen, um Überschäumen zu vermeiden, später grössere Mengen, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht, und lässt die Fällung über Nacht stehen.

Die Abscheidung des Kalks neben beträchtlichen Mengen von Eisen bewirkt H. Pellet[3]) durch Fällung als Oxalat in essigsaurer Lösung. Um eine vollständige Abscheidung des Kalks zu erreichen und die Fällung des Eisens gänzlich zu verhindern, muss 15—20-mal so viel Ammoniumoxalat vorhanden sein, als zur Fällung des Kalks erforderlich ist, und die Flüssigkeit muss eine hellgrüne Färbung zeigen.

Bei der Bestimmung des Kalks und der Magnesia in Aschen ist es üblich, zunächst die Phosphorsäure unter Zufügen von Eisenchlorid nach der Azetatmethode als Ferriphosphat abzuscheiden. Das lästige Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags lässt sich nach J. K. Haywood[4]) dadurch vermeiden, dass man die Fällung in einem $^1/_2$ *l*-Kolben vornimmt, nach dem Abkühlen bis zur Marke auffüllt und 250 *cc* der Lösung filtriert. Man verdampft, entfernt die noch vorhandene geringe Menge Eisen durch Fällung mit Ammon, sowie etwaiges Mangan mit Brom und Ammon und bestimmt im Filtrate Kalk und Magnesia.

[1]) The Journal of the American chemical Society **22**, 477.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 776; 1899, S. 1153 u. **14**, 285.
[3]) Ann. chim. anal. appl. **6**, 163.
[4]) Chem. News **81**, 177.

W. E. Stone und F. C. Scheuch[1]) bestimmen den Kalk im gebrannten Kalk, indem sie etwa 1 *g* der gepulverten Probe mit 150 *cc* einer 10-prozentigen Rohrzuckerlösung behandeln. Die Bestimmung des Kalks in der filtrierten Rohrzuckerlösung kann durch Fällung als Oxalat oder auch durch Titration mit $^1/_5$-Normalsalzsäure bei Gegenwart von Tropäolin oder Rosolsäure erfolgen.

Bei der Analyse des Dolomits ist es nach N. Knight[2]) nicht nötig, die Kieselsäure nach der Behandlung mit Salzsäure durch Eindampfen und Erhitzen auf 150° C. abzuscheiden. Es genügt, den Dolomit einige Zeit mit verdünnter Salzsäure zu kochen und den unlöslichen Rückstand zu wägen. Ebenso ist die doppelte Fällung von Eisen und Tonerde mit Ammoniak überflüssig, da die geringe Menge des mit fallenden Kalziumkarbonats beim Auswaschen mit heissem Wasser wieder gelöst wird. Der Kalk wird mit einem geringen Überschuss von Ammoniumoxalat bei Siedhitze gefällt, der magnesiumhaltige Niederschlag nach dem Abfiltrieren in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder abgeschieden. Im Filtrate bestimmt man hierauf in bekannter Weise die Magnesia. Es ist vielfach üblich, den Kalk mit einem bedeutenden Überschuss von Ammoniumoxalat zu fällen und im Filtrate die Ammonsalze zu verjagen, da diese die vollständige Abscheidung der Magnesia hindern sollen. Diese Vorsichtsmafsregel hat sich bei den Versuchen von Knight als unnötig erwiesen.

Zur Bestimmung des wasserfreien und des hydratischen Kalks in Mörtel oder Zement behandelt M. Maynard[3]) die Substanz mit chemisch reinem Glyzerin, in welchem sich der freie Kalk löst, ohne dass die übrigen Bestandteile des Zements angegriffen werden. Es empfiehlt sich, erwärmtes Glyzerin zu verwenden, das leichter flüssig ist und daher besser auf den Mörtel einwirkt und schneller filtriert.

Man bringt etwa 0,5 *g* des zu prüfenden Zements in einen ungefähr 150 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben und übergiesst mit etwa 50 *cc* reinem Glyzerin, das man zuvor in einem graduierten Zylinder auf 60° C. erwärmt hat; das Volumen des abgegossenen Glyzerins muss bei dieser Temperatur genau bemerkt werden. Nachdem man den Kolben mit einem Baumwollpfropfen verschlossen und einige Minuten umgeschüttelt hat, stellt man ihn in einen auf 40° C. erwärmten Ofen.

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **16**, 721.

[2]) Chem. News **92**, 108.

[3]) Chem. News **87**, 109.

Hier lässt man den Kolben unter zeitweiligem Umschütteln 5 Tage stehen und filtriert am sechsten Tage, nachdem man wieder auf 60° C. erwärmt hat, den grössten Teil des Glyzerins unter Anwendung eines Heisswassertrichters ab. Im Filtrate bestimmt man die Menge des gelösten Kalkes.

Die qualitative und quantitative Trennung des Kalziums von Strontium und Baryum lässt sich nach S. G. Rawson[1]) durch Behandeln der Nitrate dieser Metalle mit konzentrierter Salpetersäure ausführen, da Strontium- und Baryumnitrat in dieser Säure vollständig unlöslich sind, während Kalziumnitrat leicht gelöst wird. Bei Anwendung des Verfahrens löst man die Karbonate in Salpetersäure. verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und übergiesst mit konzentrierter Salpetersäure von 1,42—1,46 spezifischem Gewicht. Nach gutem Umrühren giesst man die klare Lösung durch ein doppeltes, mit konzentrierter Salpetersäure angefeuchtetes Filter und wäscht den Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure aus. Das Filtrat wird entweder zur Trockne verdampft, mit Salzsäure aufgenommen und das Kalzium als Oxalat abgeschieden, oder auch mit Schwefelsäure verdampft und das Kalzium als Sulfat gewogen.

Zur Trennung von Baryum und Strontium löst man die rückständigen Nitrate in Wasser, versetzt mit Ammoniak und Essigsäure und scheidet das Baryum als Chromat ab. Im Filtrate reduziert man die Chromsäure durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, fällt das Chromoxyd mit Ammoniak und verdampft das sich ergebende Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Der verbleibende Rückstand wird mit verdünntem Alkohol aufgenommen, ausgewaschen und als Strontiumsulfat gewogen. In ähnlicher Weise verfährt man bei der qualitativen Trennung der alkalischen Erden.

Zum qualitativen Nachweis sämtlicher Erdalkalimetalle neben einander lassen sich nach C. Reichard[2]) die folgenden Reaktionen verwerten. Kalziumsalze werden durch neutrales Kalziumchromat nur in sehr konzentrierten Lösungen zum geringen Teil gefällt. Der blassgelbe Niederschlag ist stets kristallinisch und scheidet sich nicht als Beschlag an den Gefässwandungen ab. Nach Zufügen von 10-prozentigem Ammoniak geben auch weniger konzentrierte, zum Beispiel 10-prozentige Lösungen eine Fällung. Strontiumsalze werden in 1,5- bis 2-prozentiger Lösung durch neutrale Kaliumchromatlösung gefällt, bei Zusatz von Ammoniak bereits in 0,5-prozentiger Lösung. Das

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **16**, 113.
[2]) Chemiker-Zeitung **27**, 877, 895, 913 u. 1035.

Strontiumchromat bildet ein amorphes, feines, gelbes Pulver, das dem Ammoniumphosphormolybdat äusserlich ähnlich ist und das sich als charakteristischer Beschlag an den Gefässwandungen abscheidet. Die Fällung wird am besten bei 70—80° C. vorgenommen.

Um nun die drei Erdalkalimetalle neben einander nachzuweisen, versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbichromat im Überschuss, wodurch nur Baryumchromat gefällt wird. Neutralisiert man alsdann das Filtrat mit Ammoniak, bis die rote Farbe in Gelb umschlägt, so scheidet sich beim Umschütteln das Strontiumchromat als charakteristischer Beschlag an den Gefässwandungen ab. Nach einigen Stunden kann das Strontiumchromat abfiltriert und das Kalzium im Filtrat mit Ammoniumoxalat nachgewiesen werden.

Es ist bekannt, dass man das Kalzium auf titrimetrischem Wege bestimmen kann, indem man das ausgefällte Kalziumoxalat mit Schwefelsäure behandelt und die in Freiheit gesetzte Oxalsäure mit Permanganatlösung titriert. Nach Ch. A. Peters[1]) lassen sich auch genaue Resultate erhalten, wenn man den Kalziumoxalatniederschlag in Salzsäure löst und die Oxalsäure bei Gegenwart von Manganosalz mit Permanganatlösung titriert. Die Bestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt. Man fällt die kochend heisse Lösung von Kalziumchlorid mit Ammoniumoxalat, lässt sie 12 Stunden stehen und dekantiert die Flüssigkeit über Asbest. Den Niederschlag wäscht man zwei- bis dreimal durch Dekantieren mit 50—100 *cc* kaltem Wasser aus und bringt ihn dann auf das Filter. Hierauf wird der Tiegel mit Inhalt in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht, mit 100—200 *cc* Wasser und 5—10 *cc* konzentrierter Salzsäure übergossen und die Oxalsäure in der erhaltenen Lösung nach Zusatz von 0,5—1 *g* Manganochlorid bei 35—45° C. titriert.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Strontium und Baryum bestimmen, da beide unter gewissen Bedingungen durch Ammoniumoxalat quantitativ abgeschieden werden. So können Strontiumsalze praktisch vollständig durch Ammoniumoxalat ausgefällt werden in einer Lösung, die $^1/_5$ ihres Volumens an 85-prozentigem Alkohol enthält; annähernd vollständig lassen sie sich auch aus rein wässrigen Lösungen ausfällen, wenn die Verdünnung 250 *cc* nicht überschreitet.[2]) Baryumsalze lassen sich praktisch vollständig durch Ammoniumoxalat ausfällen, wenn die

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **29**, 145.

[2]) Bei den Versuchen des Verfassers wurden 0.1—0,25 *g* Strontian angewandt.

Lösung $^1/_3$ ihres Volumens an 85-prozentigem Alkohol enthält. Die so abgeschiedenen Oxalate des Strontiums und Baryums können auch durch Glühen in Karbonate übergeführt und als solche gewogen werden.

Peters weist in seiner Arbeit darauf hin, dass längeres Auswaschen des Kalziumoxalats mit heissem Wasser zu Verlusten führt und daher zu vermeiden ist. H. Walland[1]), der festgestellt hat, dass ein Liter siedendes Wasser etwa 0,01 *g* Kalziumoxalat löst, hatte bei seinen Versuchen einen fast konstant bleibenden Fehler von 1,3—1,6 *mg* Kalk. Stellt man die Permanganatlösung auf Oxalsäure ein, so bleibt dieser Fehler unberücksichtigt. Man kann ihn jedoch dadurch ausschliessen, dass man eine genau bekannte Menge Kalk als Oxalat fällt und in derselben Weise weiter verfährt wie bei der Analyse selbst. Der sich aus der verbrauchten Menge Permanganatlösung und der eingewogenen Menge Kalk ergebende Faktor ist dann bei den Titrationen in Anwendung zu bringen.

Derselbe Gegenstand ist von E. Rupp und A. Bergdolt[2]) bearbeitet worden. Sie versetzen zur titrimetrischen Bestimmung der Erdalkalimetalle mit einer abgemessenen Menge einer titrierten Lösung von Ammoniumoxalat oder Oxalsäure und bestimmen die nicht verbrauchte Oxalsäure durch Permanganatlösung zurück. Zur Verwendung kommt eine 3,5-prozentige Lösung von kristallisiertem Ammoniumoxalat oder eine Normallösung von Oxalsäure, die auf eine etwa $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung eingestellt werden. Hierbei werden 5 *cc* der Lösung mit 150 *cc* heissem Wasser verdünnt, mit 10 – 20 *cc* 20-prozentiger Schwefelsäure versetzt und mit der Permanganatlösung titriert. Der Wirkungswert der letzteren kann entweder nach dem Verfahren von Volhard[3]) oder durch Einstellen auf Oxalsäure nach Lunge[4]) bestimmt werden, wobei der Gehalt der Oxalsäure durch Ausgehen von Natriumkarbonat über Salzsäure und Natronlauge ermittelt wird.

Bei Anwendung der Methode versetzt man die Lösung des Kalziumsalzes mit 1—2 *g* Chlorammonium, erhitzt zum Sieden, gibt Ammoniak in geringem Überschusse und eine abgemessene Menge der Ammoniumoxalat- oder der Oxalsäurelösung hinzu, worauf man noch etwa drei Minuten im Kochen erhält. Alsdann kühlt man ab, bringt das Ganze auf ein bestimmtes Volumen, filtriert und bestimmt in 50 oder 100 *cc*

---

[1]) Chemiker-Zeitung **27**, 922; vergl. diese Zeitschrift **45**, 445.
[2]) Archiv d. Pharmazie **242**, 450.
[3]) Liebig's Annalen **198**, 333; diese Zeitschrift **20**, 274 (1881).
[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 265.

des Filtrats die überschüssige Oxalsäure, wie oben angegeben, mit der Permanganatlösung, nachdem man zuvor etwa 2 *g* gepulvertes Manganosulfat hinzu gegeben hat.

Die Methode lässt sich auch zur Bestimmung des Strontiums anwenden, doch ist dann ein ziemlich reichlicher Überschuss des Fällungsmittels erforderlich, da das Strontiumoxalat in Alkalioxalaten weniger löslich ist; ausserdem muss die Fällung mindestens eine Stunde in kaltem Wasser stehen, bevor man bis zur Marke auffüllt. Bei der Bestimmung des Baryums muss die Fällung etwa 24 Stunden in kaltem Wasser stehen, die übrigen Bedingungen sind die gleichen wie bei dem Strontium. Die Bestimmung der Summe von Kalzium und Strontium, von Kalzium und Baryum, sowie der drei Erdalkalimetalle zusammen kann wie bei den Einzelbestandteilen ausgeführt werden.

Das folgende Verfahren zur direkten Bestimmung des Kalziums neben Baryum gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Sulfate und das verschiedene Verhalten der letzteren gegen Oxalsäure. Die Salzlösung wird mit Natriumsulfatlösung gefällt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer abgemessenen Menge der Oxalsäurelösung versetzt. Nach weiterem halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade lässt man eine Stunde erkalten, bringt auf ein bestimmtes Volumen, filtriert und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats wie oben. Das Baryum ergibt sich hierbei aus der Differenz, wenn man die Summe der beiden Erdalkalimetalle nach der erst beschriebenen Methode bestimmt.

Auch das Baryum kann neben Kalzium auf titrimetrischem Wege bestimmt werden, wenn man das Baryum als Chromat mit einer Lösung von bekanntem Gehalt abscheidet und den Rest des Fällungsmittels im Filtrate bestimmt. Man versetzt eine abgemessene Menge einer 4-prozentigen Kaliumchromatlösung, deren Titer mit Thiosulfat genau ermittelt ist, mit einigen Grammen Natriumazetat, verdünnt auf 100 *cc* und erhitzt auf dem Wasserbade. In die heisse Lösung lässt man nun die zu untersuchende Lösung unter Umschwenken einfliessen, füllt nach dem Erkalten bis zu einem bestimmten Volumen auf und filtriert. 50 oder 100 *cc* des Filtrats werden mit 5—10 *cc* 25-prozentiger Salzsäure und 2 *g* Jodkalium versetzt und das in Freiheit gesetzte Jod nach 5 Minuten mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung bestimmt. Die Bestimmung des Baryums neben Strontium, beziehungsweise Strontium und Kalzium, erfolgt nach der gleichen Methode bei Gegenwart von freier Essigsäure.

M. Krüger[1]) hat bei der Bestimmung sehr kleiner Kalkmengen das Titrationsverfahren mit Permanganat mit gutem Erfolge benutzt.

T. Ulke[2]) hat das Verfahren bei der Bestimmung des Kalks in Hochofenschlacken in Anwendung gebracht. 0,5 *g* der Schlacke wurden in kochend heisser Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und der Kalk sofort durch einen Überschuss von Ammoniumoxalat gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde dann gelöst und das Kalziumoxalat durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Eine ähnliche Methode benutzt B. Enright[3]) zur Bestimmung des Kalks im Zement. 0,5 *g* des fein gepulverten Zements werden in einer Schale in 100 *cc* heissem Wasser suspendiert, unter stetem Umrühren mit 30 *cc* Salzsäure (1 : 1) und einigen Tropfen Bromwasser versetzt und einige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Hierauf wird vorsichtig Ammoniak in geringem Überschusse hinzugegeben, nochmals eine Minute erhitzt, filtriert und einmal ausgewaschen. Der Niederschlag wird in die Schale zurückgespritzt, in Salzsäure gelöst, nochmals in gleicher Weise niedergeschlagen, filtriert und gut ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit 25 *cc* einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt. Zu der klaren, wieder zum Kochen erhitzten Flüssigkeit, aus der sich noch kein Kalziumoxalat ausscheiden soll, wird nun unter stetem Umrühren eine etwa 5 *cc* starkem Ammoniak entsprechende Menge verdünntes Ammoniak hinzugefügt, unter fortgesetztem Rühren noch 5 Minuten weiter im Kochen erhalten und dann 15 Minuten an einem warmen Orte stehen gelassen. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung bis zur Fällung sauer bleibt, damit sich kein Kalziumkarbonat ausscheidet. Der dreimal durch Dekantieren, achtmal auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit siedendem Wasser vorsichtig, ohne Papierteilchen mitzunehmen, in einen Erlenmeyerschen Kolben gespült, durch eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und auch der auf dem Filter verbliebene Rest des Niederschlags durch mehrmaliges Auswaschen mit heisser, sehr verdünnter Säure gelöst. Die Lösung wird nun sofort mit einer Permanganatlösung titriert, die nach derselben Methode auf einen

---

[1]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **16**, 445.

[2]) Moniteur scientifique **14**, II, 775.

[3]) The Journal of the American chemical Society **26**, 1003.

Normalzement von genau bekanntem Kalkgehalt eingestellt ist. Bei dieser Titerstellung wird namentlich auch der Fehler ausgeschlossen, der durch die Löslichkeit des Kalziumoxalats in heissem Wasser bedingt ist.

E. H. Schultze[1]) kocht bei Kalksteinen, Mergeln, gebrannten Kalken, Zementen und beliebigen Kalkmischungen, die weniger als 1 % Phosphorsäure enthalten, 5 *g* Substanz in einem $^1/_2$ *l*-Kolben mit 50 *cc* Wasser, 50 *cc* Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 5 *cc* Salpetersäure 10 Minuten. Man macht eben ammoniakalisch, kocht auf, kühlt ab, füllt bis zur Marke und filtriert. 50 *cc* des Filtrats oder bei mehr als 80 % Kalk 25 *cc* werden in einem $^1/_4$ *l*-Kolben mit 50 *cc* Wasser und etwas Essigsäure erhitzt und mit 50 *cc* einer titrierten Ammoniumoxalatlösung (25 *g* auf 1 *l*) versetzt. Nachdem man 2 Minuten zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt hat, ergänzt man das Volumen und filtriert, worauf dann 100 *cc* des klaren Filtrats mit Permanganatlösung titriert werden. Ist mehr als 1 % Phosphorsäure vorhanden, so gibt man zu der schwach salzsauren Lösung einen Überschuss von Eisenchlorid, kocht nach Zufügen von Natriumazetat 5 Minuten und nach weiterem Zufügen von Ammoniak noch eine Minute, füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke und verfährt weiter wie oben.

Vizern[2]) titriert zur Bestimmung von Kalzium, Strontium oder Baryum die absolut neutrale Lösung bei Kochhitze mit einer Natriumkarbonatlösung von bekanntem Gehalt bei Gegenwart von Phenolphtalein. Die Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn andere durch kohlensaures Natron fällbare Basen nicht vorhanden sind.

L. Legler[3]) teilt das folgende Verfahren mit, das sich namentlich zur Bestimmung des Kalks im Wasser eignet. Das in gewöhnlicher Weise abgeschiedene Kalziumoxalat wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen schwach geglüht und in Salzsäure gelöst. Der Überschuss der letzteren wird durch Abdampfen verjagt und das Chlor im Rückstande durch Titration mit Silberlösung bestimmt.

A. d'Anselme[4]) bestimmt in Chlornatriumlösungen Kalk und Magnesia auf titrimetrischem Wege unter Benutzung einer Lösung von 4 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Natriumhydroxyd, deren Wirkungswert mit Normalschwefelsäure bei Gegenwart von Tropäolin

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 508.
[2]) Journ. Pharm. Chim. [5] **28**, 442.
[3]) Pharm. Zentralhalle **45**, 567.
[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **29**, 734.

festgestellt wird. Man bestimmt zunächst die Summe von Kalk und Magnesia, indem man 100 *cc* der Salzlauge mit 10 *cc* der obigen Sodalösung zum Kochen erhitzt, den Niederschlag von Kalk und Magnesia abfiltriert und das Filtrat mit Normalschwefelsäure zurücktitriert. Um den vorhandenen Kalk allein zu bestimmen, versetzt man weitere 100 *cc* der Salzlösung mit 100 *cc* einer 10-prozentigen Salmiaklösung und hierauf mit 10 *cc* der obigen Sodalösung. Man filtriert ohne zu erhitzen ab und titriert das Filtrat mit Normalschwefelsäure. Die Magnesia ergibt sich nun aus der Differenz.

E. Maigret[1]) benutzt zur titrimetrischen Bestimmung von Kalzium und Magnesium die von ihm festgestellte Tatsache, dass Magnesia in einer Lösung, welche wenigstens 16 % Kochsalz und 0,8 *g* Natronhydrat pro Liter enthält, völlig unlöslich ist, während in einer solchen Lösung noch 1,2 *g* Kalk pro Liter gelöst bleiben. Zur Bestimmung der Magnesia neben Kalk versetzt man 100 *cc* der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem Literkolben mit 10 *cc* 8-prozentiger Natronlauge, die durch Baryumchlorid von Kohlensäure befreit und mit $^2/_1$-Normalsalzsäure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn eingestellt ist. Man schüttelt um, füllt mit 16-prozentiger Kochsalzlösung bis zur Marke auf und filtriert. 500 *cc* des Filtrats titriert man mit $^2/_1$-Normalsalzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator, multipliziert die verbrauchten Kubikzentimeter mit 2, bringt von dem Titer der zugesetzten 10 *cc* Natronlauge in Abzug und erhält durch Multiplikation der Differenz mit 0,95 den Gehalt an Chlormagnesium in einem Liter.

Hierauf bestimmt man die Summe von Kalk und Magnesia, um den Kalk aus der Differenz ableiten zu können. Zu diesem Zwecke versetzt man 100 *cc* der ursprünglichen Flüssigkeit in einem 200 *cc*-Kolben mit 20 *cc* einer Lösung, die 100 *g* Na_2CO_3 und 20 *g* NaOH im Liter enthält, und deren Titer mit $^2/_1$-Normalsalzsäure und Tropäolin ermittelt ist. Man erhitzt zum Kochen, kühlt ab, füllt mit einer mindestens 16-prozentigen Kochsalzlösung bis zur Marke auf und filtriert. 100 *cc* des Filtrats werden bei Gegenwart von Tropäolin titriert, die verbrauchten Kubikzentimeter mit 2 multipliziert und von dem Titer der zugesetzten 20 *cc* Sodalösung abgezogen. Hierauf bringt man den zuvor ermittelten Verbrauch für die Magnesia in Abzug und erhält durch Multiplikation der Differenz mit 1,36 die in 1 *l* enthaltene Menge Kalziumsulfat.

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **33**, 631.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über den Nachweis von Aldehydverbindungen berichtet G. Velardi.[1])

Die Arbeiten von Angeli und Angelico[2]) haben ergeben, dass nicht nur Nitrohydroxylaminsäure, sondern alle Verbindungen, welche die Nitroxylgruppe (NOH)'' enthalten, sich sehr leicht mit Aldehyden unter Bildung von Hydroxamsäuren, und mit Nitrosoverbindungen unter Bildung von Nitrohydroxylaminen addieren. Wie Rimini[3]) später gefunden, gilt dies auch für Benzolsulfohydroxamsäure. Diese Reaktion besitzt allgemeine Gültigkeit und lässt sich zum Nachweis von ungesättigten Aldehyden in komplizierten Gemischen, zum Beispiel in natürlichen ätherischen Ölen, anwenden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Reaktion nicht quantitativ verläuft, sondern dass die Nitroxylgruppe auch auf Doppelbindungen einwirkt nach dem Schema

$$R-CH=CH-R \rightarrow R-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2-R,$$

so dass die gewonnene Menge Hydroxamsäure um so kleiner ist, je mehr doppelte Bindungen im Aldehydmolekül vorhanden sind.

Zum qualitativen Nachweis von Aldehyden erhitzt man wenige Tropfen des ätherischen Öles mit einer Spur Benzolsulfohydroxamsäure und alkoholischer Kalilauge, kühlt ab, verdünnt mit Wasser, fügt etwas Äther und nach dem Neutralisieren mit Salzsäure Eisenchlorid hinzu. Hierbei tritt bei den verschiedenen Ölen eine Rot- bis Gelbfärbung auf.

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit beschreibt der Verfasser noch eine Reihe von Kupfer- und Baryumsalzen der verschiedenen Hydroxamsäuren.

Neue Reagenzien auf Aldehyde gibt Maurice Prud'homme[4]) an.

Ersetzt man bei dem Schiff'schen Reagens, der durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, die schweflige Säure durch Natriumthiosulfat so wird die Empfindlichkeit wesentlich erhöht. Namentlich ist diese Reaktion brauchbar zum Nachweis von Benzaldehyd, welcher

---

[1]) Gaz. chim. ital. **34**, II, 66; durch Chem. Zentralblatt **75**, II, 733.

[2]) Gaz chim. ital. **33**, II, 239.

[3]) Gaz. chim. ital. **31**, I, 84.

[4]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse **74**, 169; durch Journal of the chemical society **86**, 687.

sich durch das Schiff'sche Reagens kaum nachweisen lässt. Man erhält hierbei eine violette Färbung.

Ein anderes Reagens wird erhalten durch Entfärbung einer sauren Diazofuchsinlösung durch Thiosulfat.

Zum qualitativen Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol gibt L. D. Haigh[1]) folgende Reaktion an:

Man verdünnt 1 *cc* Alkohol mit 10 *cc* Wasser, oxydiert durch mehrmaliges Eintauchen einer glühenden Kupferspirale und filtriert. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Azetaldehyds zum schwachen Sieden erhitzt, und die abgekühlte Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit 5 Tropfen einer alkalischen Phlorogluzinlösung vermischt. Bei Anwesenheit von Methylalkohol entsteht sofort eine helle Rotfärbung, welche einige Minuten anhält. Äthylalkohol gibt eine schwach rötliche Färbung, die jedoch rasch wieder verschwindet.

Über den Nachweis von α-Naphtol in β-Naphtol macht Arzberger[2]) eine Mitteilung. Er hat die gebräuchlichen Methoden zusammengestellt und geprüft und gibt schliesslich der von Jorissen[3]) angegebenen Reaktion den Vorzug, und zwar in folgender Ausführung:

0,3 *g* des zu untersuchenden Naphtols werden in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, 10—15 *cc* Wasser hinzugegeben, häufig geschüttelt und nach 10—15 Minuten filtriert. Zum Filtrat fügt man 10—12 Tropfen einer 10-prozentigen Kalilauge und 2 oder 3 Tropfen einer Jodkaliumlösung, welche aus 60 Teilen Wasser, 2 Teilen Jodkalium und 1 Teil Jod besteht. Sind Spuren von α-Naphtol vorhanden, so tritt eine violette Färbung auf.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Über Stickstoff-Bestimmung berichtet F. W. Morse[4]).

Der ausnutzbare organische Stickstoff kann durch Permanganatlösung entweder in neutraler oder in alkalischer Lösung bestimmt werden.

Bei der ersteren Methode erwärmt man auf dem kochenden Wasserbade die ungefähr 0,075 *g* Stickstoff enthaltende Substanz mit 125 *cc*

---

[1]) Pharm. Rev. 1903, S. 404; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **57**, 1253.

[2]) Pharm. Post **35**, 753; durch Journ. of the soc. of chem. industry **22**, 653.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 254.

[4]) Proceedings of the 20. Annual Convention of the Official Agricultural Chemists, 1903; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **9**, 145.

einer Kaliumpermanganatlösung, welche 16 *g* Kaliumpermanganat im Liter enthält. Nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen verdünnt man mit 100 *cc* kaltem Wasser, filtriert und wäscht aus, so dass man ungefähr 400 *cc* Filtrat erhält. Im Rückstand bestimmt man den Stickstoff durch Verbrennen nach Kjeldahl.

Die Arbeitsweise der zweiten Methode ist folgende: In einem Kjeldahl-Kolben wird die Substanz mit 100 *cc* einer Permanganatlösung, welche 16 *g* Kaliumpermanganat und 150 *cc* Natronlauge enthält, 30 Minuten im nicht siedenden Wasserbade erhitzt, und hierauf das gebildete Ammoniak abdestilliert.

Durch eingehende Untersuchung dieser beiden Methoden und auf Grund zahlreicher Analysen kommt der Verfasser zu dem Schluss, dass nur die erstere Methode, bei welcher der ausnutzbare organische Stickstoff aus der Differenz von Gesamtstickstoff und durch Permanganat nicht gelöstem Stickstoff bestimmt wird, richtige Werte liefert. Die durch direkte Destillation in alkalischer Lösung erhaltenen Zahlen fallen durchweg zu niedrig aus, was wohl auf die ungleichmäfsige Temperatur des Wasserbades, auf die zur Destillation verwandte Zeit und auf die verschiedenen Mengen der abdestillierten Flüssigkeit zurückzuführen ist.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Nitrostärke führt Saposchnikoff[1]) kryoskopisch in Azetonlösung aus.

Die Nitrostärke wird dargestellt, indem man Weizenstärke in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einträgt, oder auch, indem man nach der von Will und Lenze[2]) angegebenen Methode verfährt. Man reinigt und kristallisiert das Reaktionsprodukt mehrmals um und erhält ein schneeweisses, beständiges Pulver, welches 13,44 % Stickstoff enthält und in Azeton und Essigäther löslich ist. Die Molekulargewichtsbestimmungen sind rasch auszuführen, da sonst Zersetzung eintritt. Als Mittelwert wurde 1845 erhalten. Es entspricht dies einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{36}H_{43}(NO_3)_{17}O_{13}$, welche das Molekulargewicht 1782 und einen Stickstoffgehalt von 13,35 % aufweist. Es ergibt sich hieraus, dass die Stärke beim Nitrieren offenbar in einfachere Moleküle zerfällt.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Die Bestimmung des Cyanamids lässt sich nach R. Perotti[3]) durch Titration mit Silberlösung ausführen. Cyanamid gibt mit

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 126; durch Chem. Zentralblatt **74**, I. 1122.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 87.
[3]) Gaz. chim. ital. **35**, II. 228; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 488.

ammoniakalischer Silberlösung einen unlöslichen Niederschlag von gelben Cyanamidsilber:

$$CN.NH_2 + 2\,AgNO_3 = CN_2Ag_2 + 2\,HNO_3.$$

In einen geeigneten Kolben lässt man aus einer Bürette eine gemessene Menge $^1/_{100}$-Normal-Silberlösung einfliessen, setzt Ammoniak hinzu, bis die Lösung schwach alkalisch ist, und lässt dann aus einer anderen Bürette die Cyanamidlösung hinzufliessen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Im Filtrat bestimmt man dann das überschüssige Silber mit Rhodanlösung.

Zur Tüpfelreaktion bei der Bestimmung des Cyans in Form von Ferrocyankalium teilt D. Stavorinus[1]) eine kleine Vereinfachung mit, die das Tüpfeln sehr beschleunigt. Während sonst für diesen Zweck meistens ein besonderes Tupfreaktionspapier (No. 601 der Firma Schleicher und Schüll) und Eisenchloridlösung zum Feststellen des Endpunktes benutzt wird, wendet der Verfasser nur Papier No. 598 von Schleicher und Schüll an. Dieses Papier enthält noch eine geringe Spur Eisen, welche aber zur Hervorrufung der Blaureaktion ausreicht. Man braucht nur mit der (ja immer sauren) Lösung auf dieses Papier zu tüpfeln, um nach zwei bis drei Minuten den Endpunkt der Titration zu erreichen.

Über die quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden berichtet W. Wild[2]). Von den für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden beruhen die einen auf der Fällung des Cyanats in neutraler Lösung durch Silbernitrat und auf der Löslichkeit des Silbercyanats in verdünnten Säuren, die anderen auf der Überführung der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak[3]). Die nach letzterem Prinzip arbeitende Methode von Ewan[4]) ist aber wenig genau, da seine eigenen Analysen mehrere Prozent Abweichung aufweisen. Ewan's Einwand gegen die Methode von Victor[5]), dass dieselbe, weil auf der Schwerlöslichkeit des Silbercyanats beruhend, unbrauchbar sei, ist aber nicht berechtigt, denn Victor arbeitet mit überschüssigem Silbernitrat. Durch überschüssiges Silbernitrat wird aber infolge Vermehrung der Silberionen die Löslichkeit des Silbercyanats erheblich vermindert, wie aus folgenden Versuchen Wild's hervorgeht. Bei 22° waren gelöst:

---

[1]) Zeit-chrift f. angew. Chemie **19**. 156.
[2]) Zeitschrift f. ano-gan. Chemie **49**, 122.
[3]) Vergl. hierzu Milbauer, diese Ze.tschrift **42**, 77.
[4]) J..urn. of the soc. of chem. industry **23**, 244.
[5]) Diese Zeitschrift **40**, 462.

g AgCNO in 100 cc;	enthaltend cc $^1/_{50}$-$AgNO_3$	+ cc H_2O
0,0075	0	100
0,0021	10	90
0,0006	40	60
0,0003	80	20

Die Methode von Victor beruht somit auf richtiger Grundlage.

Zur Entfernung etwa vorhandener Karbonate wendet Wild, dem Vorschlage von Mellor[1]) gemäfs, eine Lösung von Kalziumnitrat an[2]).

Für die Bestimmung von Cyanaten empfehlen A. C. Cumming und O. Mason[3]) eine volumetrische Methode, welche die Fehler der bisher üblichen gewichtsanalytischen Methode mit Silbersalzen vermeidet. Die angewandte Methode beruht darauf, dass erstens Cyanate als solche gegen Methylorange oder Kongorot neutral reagieren, und dass sie zweitens beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Kohlensäureabspaltung zerlegt werden im Sinne der Gleichung:

$$KCNO + 2HCl + H_2O = KCl + NH_4Cl + CO_2.$$

Eine bestimmte Menge einer Karbonat und Cyanat enthaltenden Lösung wird zunächst kalt mit Normalsäure und Methylorange oder Kongorot als Indikator zur Bestimmung des Karbonatgehaltes titriert. Dabei ist es zweckmäfsig, eine neutrale, mit dem Indikator gefärbte Lösung daneben zu haben und bei Änderung des Farbtones sofort mit dem Säurezusatz aufzuhören, da eine Rücktitration wegen der leichten Zersetzlichkeit der Cyanate nicht möglich ist. Dann setzt man eine gemessene, überschüssige Menge Normalsäure hinzu und kocht einige Minuten, bis das Cyanat zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben ist; nach dem Erkalten titriert man mit Normallauge zurück; der Säureverbrauch entspricht nach obiger Gleichung dem Cyanatgehalt.

Zur Kontrolle kann man dann noch durch Destillation mit Natronlauge das entstandene Ammoniak bestimmen; wenn man hierbei in gehöriger Verdünnung arbeitet, werden vorhandene Cyanide nicht zersetzt.

Die Verfasser berichtigen in ihrer Abhandlung die Angabe von Mellor[4]), dass Baryumcyanat schwer löslich sei, und man deshalb Baryumnitrat nicht zur Ausfällung vorhandener Karbonate verwenden dürfe. Baryumcyanat ist ein leicht lösliches Salz, dagegen kann folgende Einwirkung stattfinden

$$KCNO + Ba(OH)_2 + H_2O = BaCO_3 + KOH + NH_3,$$

wenn die Fällung nicht in der Kälte ausgeführt wird.

---

[1]) Diese Zeitschrift **40**, 17.
[2]) Vergl. nachstehendes Referat.
[3]) Chem. News **93**, 5 u. 17.
[4]) Diese Zeitschrift **40**, 17.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden stellten Buhlert und Fickendey[1]) Versuche an, bei denen sich zunächst ergab, dass dem Boden durch Behandeln mit Wasser die Salpetersäure vollständig entzogen werden kann und Verluste infolge Zurückbleibens derselben durch Adsorption nicht zu befürchten sind. Dagegen ist es wichtig, das Wasser nur kurze Zeit einwirken zu lassen und den Auszug alsbald zu analysieren, da sonst infolge der Tätigkeit von Mikroorganismen der Salpetersäuregehalt abnimmt. Umgekehrt treten bei einem Trocknen des Bodens, auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, nitrifizierende Bakterien in Tätigkeit und der Salpersäuregehalt nimmt zu.

Hiernach schlagen die Verfasser folgende Methode vor: Von einer grösseren, dem Felde entnommenen und gut gemischten Probe werden 2 *kg* in möglichst frischem Zustande mit 2 bis 3 *l* Wasser übergossen. In Zwischenräumen von 5 Minuten wird jedesmal $^1/_4$ Minute lang durchgeschüttelt. Nach höchstens 30 Minuten lässt man etwas absitzen und filtriert durch ein Faltenfilter. Vom Filtrate werden je 400 bis 500 *cc* unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge eingedampft und zur Analyse nach Schlösing verwandt. Bei der Bestimmung nach Ulsch erhält man infolge der Gegenwart löslicher Humussubstanzen zu kleine Werte.

Zur Analyse salzsaurer Bodenauszüge, insbesondere zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kalium, Natrium, Kalzium und Magnesium empfiehlt H. Neubauer[2]) ein Verfahren, dessen Grundlage die Tatsache bildet, dass Eisen- und Aluminiumchlorid schon bei mäfsigem Erhitzen an der Luft in die in Wasser unlöslichen Oxyde übergehen, und zugleich die Phosphorsäure als unlösliches Eisenphosphat abgeschieden wird, während Kalzium- und Magnesiumchlorid nur teilweise, die Alkalichloride gar nicht verändert werden. Die Methode, welche die Schwierigkeiten in geschickter Weise vermeidet, die durch die Anwesenheit sehr grosser Mengen von Eisen- und Aluminiumsalzen und gelöster organischer Stoffe bedingt werden, wird folgendermafsen durchgeführt.

---

[1]) Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen **63**, 239.

[2]) Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen **63**, 141.

Ein 25 *g* Boden entsprechendes Volumen der Lösung wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Zeigte der Boden mit Säure kein Aufbrausen, so setzt man vor dem Eindampfen etwa 0,5 *g* Kalziumkarbonat zu, da man anderenfalls für Kalium leicht zu niedrige Werte erhält. Den Rückstand erhitzt man weiter vorsichtig auf einem Pilzbrenner. Man legt zweckmäfsig zunächst unter die Schale ein Platin- oder Nickelblech, entfernt dieses, sowie die Flüssigkeit ganz verdampft ist, und reguliert nun die Flammen so, dass der Boden der Schale fast zum Glühen erhitzt wird, aber eine Verflüchtigung der Alkalichloride noch nicht zu befürchten ist. Hat die zunächst sehr starke Salzsäureentwicklung nachgelassen, so legt man das Blech auf die Schale. Die Masse wird dann sehr bald krümelig. Sie wird nun mit einem Glaspistill fein zerrieben, dann noch eine Zeit lang weiter erhitzt und dabei noch wiederholt umgerührt, so dass alle Teilchen des nun ganz feinkörnigen Rückstandes der Hitze gleichmäfsig ausgesetzt werden. Nach etwa 1 Stunde ist die Zersetzung beendet und die organische Substanz zerstört.

Der Schaleninhalt wird nun in ein 125 *cc* fassendes Mafskölbchen aus Schott'schem Glas gespült, so viel Wasser hinzugegeben, dass das Kölbchen halb gefüllt ist, und über einer kleinen Flamme eine halbe Stunde lang gekocht. Man kühlt dann ab, füllt zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein ganz kleines Filter in ein trockenes Gefäss. Das Filtrat muss vollkommen farblos und wenigstens schwach alkalisch sein und ist dann auch frei von Eisen, Phosphorsäure und Kieselsäure. 100 *cc* Filtrat, entsprechend 20 *g* Boden, werden in einer Porzellanschale, zunächst ohne jeden Zusatz, zur Trockne verdampft, dann mit ein paar Tropfen Salzsäure und einer ausreichenden Menge Platinchlorid versetzt, worauf die Kaliumbestimmung in der vom Verfasser für Kalisalze angegebenen Weise[1]) zu Ende geführt wird. Mit dieser Bestimmung lässt sich auch leicht die des Natriums verbinden, für welche der Verfasser seine Methode[2]) empfiehlt.

Zur Phosphorsäurebestimmung benutzt man den von der Kaliumbestimmung verbliebenen unlöslichen Rückstand. Nachdem man das ganze Filtrat hat abtropfen lassen, bringt man das Filterchen mit dem darauf befindlichen rotbraunen Niederschlag in den Mafskolben zurück, setzt so viel verdünnte Schwefelsäure zu, als 5 *cc* konzentrierter

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 481.
[2]) Diese Zeitschrift **43**, 14.

entspricht, und kocht in dem knapp halb gefüllten Kölbchen wieder eine halbe Stunde. Da kleine Reste von Eisenoxyd zuweilen sehr fest an der Platinschale haften bleiben, benutzt man die Säure zweckmäfsig auch zum Abspülen der Schale. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, mischt, filtriert und bestimmt in 100 *cc* des Filtrates die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode unter Verwendung von 100 *cc* Molybdänlösung. Aus den vom Verfasser anderenorts [1]) angeführten Gründen ist es ratsam, hierbei nicht die Wagner'sche, sondern die ohne Zusatz von Ammoniumnitrat hergestellte Molybdänlösung zu verwenden. In allererster Linie empfiehlt sich aber die Benutzung des Verfahrens, welches von Lorenz [2]) angegeben hat. In diesem Falle verwendet man nur 25 *cc* Lösung, setzt 25 *cc* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,2 hinzu und verfährt dann weiter nach der Lorenz'schen Vorschrift.

Zur Bestimmung des Kalziums und Magnesiums wird ein anderer, 25 *g* Boden entsprechender Teil der Bodenlösung (bei Mergel seinem Gehalte angemessen weniger) wie oben beschrieben abgedampft und weiter erhitzt, natürlich ohne Zusatz von Kalziumkarbonat. Der Rückstand wird mit etwas Wasser übergossen. Die Flüssigkeit darf keine Spur einer sauren Reaktion mehr zeigen, sonst ist die Zersetzung der Chloride ungenügend gewesen. Man fügt nun, je nach der zu erwartenden Kalziummenge, 2 bis 5 *g* Ammoniumchlorid zu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrnehmbar ist, spült dann in ein 125 *cc*-Kölbchen über, setzt wenige Tropfen Ammoniak zu, kocht noch einige Minuten, kühlt ab, füllt auf, mischt, filtriert und verwendet 100 *cc* des Filtrates zur Kalzium- und Magnesiumbestimmung nach üblicher Methode.

Eine Methode zur Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche durch direkte Wägung des Ammoniumphosphormolybdates

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 1033 Neubauer weist in dieser Arbeit darauf hin, dass durch die, 200 *g* Ammoniumnitrat in 1 *l* enthaltende Wagnersche Molybdänlösung wesentliche Mengen Kieselsäure mitgefällt werden die dann auch in den Magnesiamixtur-Niederschlag eingehen. Bei der Analyse kieselsäurehaltiger Lösungen, wie sie sich zum Beispiel bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl ergeben, verwendet man deshalb in zweckmäfsiger Weise die ammonnitratfreie Molybdänlösung der alten Vorschrift. Doch kann man auch bei Benutzung von Wagnerscher Molybdänlösung eine wesentliche Verunreinigung der Niederschläge durch Kieselsäure vermeiden, wenn man nur bald filtriert.

[2]) Vergl. das folgende Referat.

gab N. von Lorenz[1]) an. Die älteren Verfahren, die das gleiche Ziel vor Augen haben, die Methoden von C. Meineke[2]) und von J. Hanamann[3]), und, mit einer gewissen Einschränkung auch diejenige von R. Woy[4]) erwiesen sich bei einer Nachprüfung als unzureichend. Auf die Methoden von Hehner, Finkener, Gladding, Wood, Spuller und Anderen, die gleichfalls den Molybdänniederschlag als Wägungsform benutzen, geht der Verfasser nicht weiter ein, weil sie zur Phosphorbestimmung in Eisen, Stahl oder auch Wasser zu dienen bestimmt sind und »mit gutem Rechte« noch nicht auf die Düngeranalyse angewendet wurden.

von Lorenz bezeichnet seine Methode als »Äthertrocknung des Ammoniumphosphormolybdates« und bedient sich zu ihrer Ausführung eines »Sulfat-Molybdänreagens«, das in folgender Weise bereitet wird. Man übergiesst in einem reichlich 2 *l* fassenden Glaszylinder 100 *g* reines, trockenes Ammonsulfat mit 1 *l* Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 und rührt um, bis das Sulfat gelöst ist. Ferner löst man 300 *g* reinstes, trockenes, kristallisiertes[5]) Ammoniummolybdat in einem Literkolben in heissem Wasser auf, füllt bis gegen die Marke auf, kühlt auf etwa 20° C. ab, füllt zur Marke und giesst die Lösung in dünnem Strahle unter Umrühren zur sulfathaltigen Salpetersäure. Man lässt mindestens 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann durch ein säurefestes, dichtes Filter und verwahrt das fertige Reagens wohl verschlossen im Kühlen und Dunkeln.

Die Arbeit enthält einen besonderen Abschnitt über die Herstellung der Lösung der zu untersuchenden Düngemittel, Bodenarten u. s. w. Die Vorschriften sind mit den derzeit allgemein üblichen teils identisch, beziehungsweise unterscheiden sich zum anderen Teil nur ganz unwesentlich davon. Ich begnüge mich hervorzuheben, dass niemals mehr als 50 *mg* Phosphorsäure in der zur Analyse benutzten Lösung vorhanden sein dürfen, und dass das Volumen dieser Lösung bei Düngemitteln 10 bis 20 *cc*, bei Bodenlösungen 50 *cc* beträgt.

---

[1]) Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen **51**, 183.
[2]) Chemiker-Zeitung **20**, 108.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 84.
[4]) Chemiker-Zeitung **21**, 441 u. 469.
[5]) Das in gepulvertem Zustand bezogene Molybdat enthält häufig Nitrate und ist für den vorliegenden Zweck unbrauchbar.

Liegt eine schwefelsaure Aufschliessung eines Düngers vor, so wird das abgemessene, zur Analyse bestimmte Volumen in einem 200 bis 250 *cc* fassenden Becherglase mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,20 auf 50 *cc* gebracht. Enthält die Aufschlussflüssigkeit hingegen keine Schwefelsäure, so bringt man mit einer schwefelsäurehaltigen Salpetersäure auf 50 *cc*, die man bereitet, indem man 30 *cc* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 zu einem Liter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 hinzugiesst. Bei Bodenlösungen erfolgt überhaupt kein Zusatz, da deren Volumen ohnehin 50 *cc* beträgt.

Man erhitzt die so vorbereitete Lösung auf einem Drahtnetz, bis die ersten Kochblasen erscheinen, entfernt vom Feuer, schwenkt einige Sekunden lang um, so dass die Wände des Gefässes nicht überhitzt sind, giesst sofort aus einem Messzylinder 50 *cc* Sulfat-Molybdänreagens in die Mitte der Lösung und stellt sie bedeckt hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach 5 Minuten, rührt man mit einem Glasstabe eine halbe Minute lang heftig um. Nach 2 bis 18 Stunden (wenn weniger als 3 *mg* Phosphorsäure zu erwarten sind, nicht vor 12 Stunden) filtriert man durch einen Gooch tiegel aus Platin. Derselbe wird nicht mit Asbest beschickt, sondern man belegt den Siebboden mit einem kreisrunden Scheibchen asche- und fettfreien Filtrierpapiers, das die Seitenwände des Tiegels nicht mehr berührt. Diese Filterscheibchen werden vor dem Gebrauch mit Salpetersäure ausgewaschen und in lufttrockenem Zustande gewogen. Der richtige Grad der Lufttrockenheit wird erzielt, wenn man sie erst ungefähr 1 Stunde bei etwa 105° C. trocknet und sie dann 24 Stunden lang ausgetrocknet liegen lässt. Sie ändern dann ihr Gewicht mit der wechselnden Luftfeuchtigkeit nur noch um Zehntel-Milligramme.

Mit Hilfe der Saugpumpe lässt man das gewogene Scheibchen erst im trockenen Zustande auf den Tiegelboden anziehen, dann giesst man etwas Wasser auf und filtriert die Molybdänfällung darauf ab. Je kräftiger die Pumpe zieht (600 bis 700 *mm* Vakuum und noch mehr), um so besser ist es. Man wäscht unverzüglich etwa viermal mit zweiprozentiger Ammonnitratlösung, indem man Sorge trägt, dass dabei an dem Fällungsglase anhaftende Teilchen des gelben Niederschlages mit Hilfe eines Gummireibers in den Tiegel gebracht werden. Darauf füllt man den Tiegel sofort einmal voll und zweimal halbvoll mit 90- bis 95-prozentigem Alkohol, indem man jedesmal fast ganz absaugen lässt. Dann füllt man ebenso einmal voll und zweimal halbvoll mit

Äther. Auch hier lässt man nach jedem Aufguss fast ganz absaugen, darf aber nicht länger warten, als notwendig ist, weil sonst eine geringe Menge des rasch trocknenden Niederschlags staubförmig durch das Filter gerissen wird.

Man schliesst nun den Glashahn des Filtrierkolbens. Nach einigen Sekunden lässt sich der Tiegel leicht abheben; man wischt ihn trocken und bringt ihn in einen luftverdünnten Raum, in dem nur 100 bis 200 *mm* Druck herrschen. Diesen Raum stellt man sich leicht aus einem nicht zu kleinen Dosenexsikkator (ohne Chlorkalzium oder Schwefelsäure) mit einigen Glashähnen und angeschlossenem Quecksilbermanometer her. Man belässt den Tiegel darin 30 Minuten [1]) und wägt dann sofort ziemlich rasch. Das Ammonium-Phosphormolybdat enthält in diesem Zustande 3,295 % Phosphorsäure (P_2O_5), also gibt sein Gewicht, multipliziert mit 0,03295 die vorhandene Phosphorsäuremenge an.

Ein Trocknen des Molybdänniederschlages über Chlorkalzium oder Schwefelsäure oder gar im Trockenschrank bei etwa 100° führt zu keinem guten Resultat. Im ersteren Falle verliert der Niederschlag Kristallwasser, und Gewichtskonstanz wird erst nach Tagen erreicht; im letzteren Falle hingegen resultiert ein äusseres hygroskopisches Produkt, das auf der Wage sehr schnell Feuchtigkeit anzieht.

Der angegebene Berechnungsfaktor ist nicht streng konstant, er schwankt vielmehr mit der absoluten Menge der zur Bestimmung kommenden Phosphorsäure, wie folgende Tabelle zeigt:

Angewendete Menge Phosphorsäure *mg*	Gehalt des gelben Niederschlages an Phosphorsäure %
0,5	3,289
1	3,300
2	3,317
5	3,307
10	3.301
20	3.299
30	3,295
40	3,292
50	3.291
60	3,293

[1]) Sofern der angegebene Druck eingehalten wird, übt es keinen Einfluss auf das Resultat aus, wenn man den Niederschlag statt 30 Minuten einige Stunden in dem luftverdünnten Raume belässt.

Hieraus ergibt sich, dass bei Phosphorsäuremengen zwischen 10 und 60 *mg* bei Anwendung des oben angegebenen mittleren Faktors höchstens Fehler von 0,18 % der vorhandenen Phosphorsäuremenge begangen werden.

---

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung einiger seltener Aloësorten berichten Tschirch und Hoffbauer[1]). Die Verfasser bedienten sich zur Isolierung des in dem Untersuchungsmaterial enthaltenen Aloins des von Pedersen angegebenen Verfahrens; nur bei der Sansibaraloë gelang es den Verfassern, mit Hilfe der Schäfer'schen Methode (Lösen der Aloë in Wasser und Fällen des Filtrates mit Ammoniak und Chlorkalzium) das Aloin darzustellen. Die Schmelzpunktbestimmungen der Einzelkörper, sowie auch ihrer Gemische, ergaben, dass die Aloine aus Barbadosaloë und Curaçaoaloë identisch sind, dass dagegen diejenigen aus Sansibaraloë, Kapaloë und Jaferabadaloë unter sich und von den vorhin genannten verschieden sind. Das Aloinrot stellten die Verfasser in reinem Zustande dar durch Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Pyridin; es liefert mit Salpetersäure Chrysaminsäure, enthält deshalb denselben Kern wie die Aloine. Durch Beobachtung der Spektren wiesen die Verfasser nach, dass die bei der Klunge'schen Reaktion auftretende Rotfärbung durch Aloinrot bedingt wird. Die Verfasser befreiten die Aloëlösung vollständig von Aloin und Oxymethylanthrachinonen; durch fünfstündiges Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure erhielten sie neue Mengen Emodin durch Behandeln der Reaktionsflüssigkeit mit Äther. Die Aloë enthält auch Anthraglykoside, denn aus der mit Schwefelsäure behandelten Flüssigkeit erhielten die Verfasser mit Hilfe von Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 183°. Die Verfasser fanden ferner im Harz der Sansibaraloë Parakumarsäure und ein Resitannol; im Harz der Curaçaoaloë Zimtsäure und ein Resitannol und im Harz der Barbadosaloë einen Zimtsäureester des Aloresitannols.

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 1905, S. 399; durch Pharm. Zentralhalle **47, 154**.

Über die Untersuchung von Asa foetida berichtet Russel W. Moore[1]). Der Verfasser hat in 142 Proben der Droge den Harzgehalt bestimmt; als höchsten Wert fand er 65,15 %, als niedrigsten 9,35 %, im Durchschnitt 31,45 %. In der Regel war die geringe Sorgfalt beim Sammeln die Ursache der geringen Qualität vieler Muster; als Verunreinigung fand Moore in minderwertiger Ware Gips.

Über das Öl der Samen von Manihot Glazcovii berichten Fendler und Kuhn[2]). Die Verfasser erhielten bei ihren Untersuchungen folgende Resultate: Die Samen bestehen aus 74,5 % Schalen und 25,5 % Kernen. Sie enthalten 8,98 % Kernfett und 0,96 % Schalenfett, somit 9,94 % Gesamtfett. Das Fett wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen; es bildet nach sorgfältiger Entfernung des Äthers ein klares, grünlichgelbes Öl, welches wie Olivenöl riecht und einen bitteren und kratzenden Geschmack besitzt.

Bei der Analyse gab das Öl folgende Zahlen: Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9258; Verseifungszahl 188,6; Reichert-Meissl-Zahl = 0,7; Hübl'sche Jodzahl = 137; Säurezahl = 2,18; Glyzeringehalt = 10,6 %; Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen 0,90 %. Die Sauerstoffaufnahme nach der Livache'schen Probe war nach 4 Tagen vollendet und betrug 8,33 bis 8,40 %. Die aus dem Öl isolierten Fettsäuren zeigten einen Schmelzpunkt von 23,5° und einen Erstarrungspunkt von 20,5° und bestanden zu 10,97 % aus festen und zu 89,03 % aus flüssigen Fettsäuren.

Über die Untersuchung der Balata veröffentlichen Tschirch und Schereschewski[3]) eine Abhandlung. Die Verfasser erhielten bei ihren Versuchen folgende Resultate: Es waren löslich

in siedendem	Wasser	5,7 %
« «	Alkohol	41,5 «
« «	Azeton	42,5 «
« «	Äther	87,0 «
« erwärmtem	Choroform	86,8 »

Die Zusammensetzung geben die Verfasser folgendermafsen an: Wasser 1,72 %, Asche 0,96 %, Harz (durch Erschöpfen mit siedendem

---

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry 1906, S. 626; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 60, 422.

[2]) Ber d. deutsch. pharmaz. Gesellschaft 1905, S. 426; durch Pharm. Zentralhalle 47. 156.

[3]) Archiv d. Pharmazie 1905, S. 358; durch Pharm. Zentralhalle 47, 155.

Hieraus ergibt sich, dass bei Phosphorsäuremengen zwischen 10 und 60 *mg* bei Anwendung des oben angegebenen mittleren Faktors höchstens Fehler von 0,18 % der vorhandenen Phosphorsäuremenge begangen werden.

---

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung einiger seltener Aloësorten berichten Tschirch und Hoffbauer[1]). Die Verfasser bedienten sich zur Isolierung des in dem Untersuchungsmaterial enthaltenen Aloins des von Pedersen angegebenen Verfahrens; nur bei der Sansibaraloë gelang es den Verfassern, mit Hilfe der Schäfer'schen Methode (Lösen der Aloë in Wasser und Fällen des Filtrates mit Ammoniak und Chlorkalzium) das Aloin darzustellen. Die Schmelzpunktbestimmungen der Einzelkörper, sowie auch ihrer Gemische, ergaben, dass die Aloine aus Barbadosaloë und Curaçaoaloë identisch sind, dass dagegen diejenigen aus Sansibaraloë, Kapaloë und Jaferabadaloë unter sich und von den vorhin genannten verschieden sind. Das Aloinrot stellten die Verfasser in reinem Zustande dar durch Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Pyridin; es liefert mit Salpetersäure Chrysaminsäure, enthält deshalb denselben Kern wie die Aloine. Durch Beobachtung der Spektren wiesen die Verfasser nach, dass die bei der Klunge'schen Reaktion auftretende Rotfärbung durch Aloinrot bedingt wird. Die Verfasser befreiten die Aloëlösung vollständig von Aloin und Oxymethylantrachinonen; durch fünfstündiges Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure erhielten sie neue Mengen Emodin durch Behandeln der Reaktionsflüssigkeit mit Äther. Die Aloë enthält auch Anthraglykoside, denn aus der mit Schwefelsäure behandelten Flüssigkeit erhielten die Verfasser mit Hilfe von Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 183°. Die Verfasser fanden ferner im Harz der Sansibaraloë Parakumarsäure und ein Resitannol; im Harz der Curaçaoaloë Zimtsäure und ein Resitannol und im Harz der Barbadosaloë einen Zimtsäureester des Aloresitannols.

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 1905, S. 399; durch Pharm. Zentralhalle 47, 154.

Über die Untersuchung von Asa foetida berichtet Russel W. Moore[1]). Der Verfasser hat in 142 Proben der Droge den Harzgehalt bestimmt; als höchsten Wert fand er 65,15 %, als niedrigsten 9,35 %, im Durchschnitt 31,45 %. In der Regel war die geringe Sorgfalt beim Sammeln die Ursache der geringen Qualität vieler Muster; als Verunreinigung fand Moore in minderwertiger Ware Gips.

Über das Öl der Samen von Manihot Glazcovii berichten Fendler und Kuhn[2]). Die Verfasser erhielten bei ihren Untersuchungen folgende Resultate: Die Samen bestehen aus 74,5 % Schalen und 25,5 % Kernen. Sie enthalten 8,98 % Kernfett und 0,96 % Schalenfett, somit 9,94 % Gesamtfett. Das Fett wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen; es bildet nach sorgfältiger Entfernung des Äthers ein klares, grünlichgelbes Öl, welches wie Olivenöl riecht und einen bitteren und kratzenden Geschmack besitzt.

Bei der Analyse gab das Öl folgende Zahlen: Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9258; Verseifungszahl 188,6; Reichert-Meissl-Zahl = 0,7; Hübl'sche Jodzahl = 137; Säurezahl = 2,18; Glyzeringehalt = 10,6 %; Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen 0,90 %. Die Sauerstoffaufnahme nach der Livache'schen Probe war nach 4 Tagen vollendet und betrug 8,33 bis 8,40 %. Die aus dem Öl isolierten Fettsäuren zeigten einen Schmelzpunkt von 23,5° und einen Erstarrungspunkt von 20,5° und bestanden zu 10,97 % aus festen und zu 89,03 % aus flüssigen Fettsäuren.

Über die Untersuchung der Balata veröffentlichen Tschirch und Schereschewski[3]) eine Abhandlung. Die Verfasser erhielten bei ihren Versuchen folgende Resultate: Es waren löslich

in siedendem	Wasser	5,7 %
« «	Alkohol	41,5 «
« «	Azeton	42,5 «
« «	Äther	87,0 «
« erwärmtem	Choroform	86,8 »

Die Zusammensetzung geben die Verfasser folgendermaßen an: Wasser 1,72 %, Asche 0,96 %, Harz (durch Erschöpfen mit siedendem

---

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry 1906, S. 626; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 60, 422.

[2]) Ber d. deutsch. pharmaz. Gesellschaft 1905, S. 426; durch Pharm. Zentralhalle 47. 156.

[3]) Archiv d. Pharmazie 1905, S. 358; durch Pharm. Zentralhalle 47, 155.

Alkohol) 41,5 %; Guttagehalt (durch Erschöpfen des entharzten Produktes mit Chloroform) 45,3 %. Die wasserlöslichen Teile bestanden aus Gummi, welches die Mohlisch'sche Reaktion, die Furfurolreaktion nach Schiff und die Pyrrolreaktion gab, jedoch keine optische Drehung zeigte und frei von Oxydasen war. In dem alkohollöslichen Teile der Balata fanden die Verfasser zwei kristallisierbare Körper, α-Balaban und β-Balaban, sowie einen nicht kristallisierenden Körper, das Balafluavil; Zimtsäurester waren in der untersuchten Balata nicht zugegen. Die durch Erschöpfen des entharzten Produktes mit Chloroform erhaltene Balagutta besteht aus sichelförmigen Nädelchen und verändert sich an der Luft sehr bald, büsst sehr schnell ihre Elastizität ein, wird gelblich und in Alkohol löslich. Die Haltbarkeit der naturellen Balatta liegt an der Weichheit der Harzbestandteile.

Zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten schlagen C. Arnold und G. Werner[1]) folgende Methode vor: in einem Tiegel aus Eisenblech mischt man 9 bis 10 *g* Natriumperoxyd mit etwa 0,5 *g* des zu untersuchenden Präparates. Den Tiegel verschliesst man mit einem gut passenden Eisendeckel und bringt ihn in eine geräumige, bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllte Porzellanschale. Man bringt nun das im Tiegel befindliche Gemisch dadurch zur Entzündung, dass man durch ein im Deckel angebrachtes Loch einen glühenden Nagel einführt. Einige Minuten nach dem sehr raschen Verlauf der Reaktion entfernt man den Deckel und spült ihn in dem Wasser der Schale ab; die Schmelze, welche sich in der Regel leicht von der Tiegelwandung ablöst, bringt man gleichfalls in die Schale. Man filtriert die alkalische Lösung, säuert sie mit verdünnter Schwefelsäure, welcher etwa 2 *g* Natriumsulfit zugesetzt sind, schwach an und gibt ziemlich viel Salpetersäure und Silbernitratlösung zu. Das abgeschiedene Silberjodid bestimmt man schliesslich in bekannter Weise.

Über die Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure in Mixtura sulfurica acida machen Hugo Kühl und Rudolf Hahn[2]) Mitteilung. G. L. Hübner, Claesson, B. Hirsch, H. Hager, K. Thümmel, Gertraud, J. Skubich haben sich früher schon mit diesem Gegenstande beschäftigt, Kühl und Hahn haben die Angaben der genannten Forscher nachgeprüft und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen: Die Gesamtschwefelsäure kann man gewichts-

[1]) Pharm. Zeitung 1906, S. 84; durch Pharm. Zentralhalle 47, 386.

[2]) Apotheker-Zeitung 1905, No. 84 u. 85; durch Pharm. Zentralhalle 47, 385.

analystisch bestimmen, wenn man den sauren Ester durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Die gebundene Schwefelsäure kann man direkt und indirekt bestimmen. Bei der direkten Bestimmung neutralisiert man das Präparat mit Kalilauge, dampft auf dem Wasserbade ab und erschöpft den aus Kaliumsulfat und äthylschwefelsaurem Kalium bestehenden Rückstand in der Wärme mit absolut wasserfreiem Alhohol; der Alkohol löst nur das äthylschwefelsaure Salz. Indirekt kann man die Menge der gebundenen Schwefelsäure rechnerisch feststellen durch Titration mit Kalilauge, wenn man den Gehalt an Gesamtschwefelsäure kennt. Titriert man das Präparat mit Kalilauge, so erhält man neben Kaliumsulfat das äthylschwefelsaure Salz. Zieht man die Menge der titrimetrisch ermittelten Schwefelsäure von der Gesamtschwefelsäure ab, so ist die doppelte Differenz gleich der Menge der gebundenen Schwefelsäure. Voraussetzung ist hierbei, dass das Präparat keinen neutralen Ester enthält. Die freie Schwefelsäure findet man bei derselben Rechnung, da man die Differenz nur von der Menge der titrimetrsich ermittelten Schwefelsäure abzuziehen braucht. Das Äthylsulfat kann man titrimetrisch bestimmen, weil es durch Erhitzen mit Lauge quantitativ in den sauren Ester übergeführt wird.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Zuckerreaktionen. Die bekannten Farben- und Spektralreaktionen der Kohlenhydrate sind in letzter Zeit mehrfach untersucht worden, so hat namentlich E. Pinoff[1]) gezeigt, dass durch Änderung der Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Erhitzungsdauer, Lösungsmittel und Mengenverhältnisse, die Reaktionen, namentlich die α-Naphtol- und die Resorzinreaktion beeinflusst worden sind. Von Reaktionen mit Metallsalzen sind nur die mit Kaliumbichromat- und Ammoniumchlorid-, sowie mit Ammoniummolybdatlösung brauchbar, doch muss bei letzterer die Anwesenheit freier Mineralsäure vollkommen ausgeschlossen sein.

Nach neueren Untersuchungen von N. Schoorl und P. C. J. van Kalmthout[2]) aber sind die Farbenreaktionen gerade dort am wenig-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 3308.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 280.

sten zu brauchen, wo man ihrer am meisten bedarf, nämlich bei Gemischen, während ja für die Charakterisierung reiner Zucker in der Darstellung der Osazone eine einwandsfreie Methode zur Verfügung steht. Ähnliche Bedenken äussern die Verfasser auch gegen die Methode von A. Berg[1]); wenn dieser glaubte die Aldosen von den Ketosen und nicht reduzierenden Polyosen dadurch unterscheiden zu können, dass nur erstere mit Bromwasser Oxysäuren liefern, die sich mit Eisenchlorid intensiv gelb färben, so muss auch hier gesagt werden, dass auch die anderen Kohlenhydrate sich wegen ihres Reichtums an Hydroxylgruppen ebenfalls, wenn auch viel schwächer, mit Eisenchlorid gelb färben.

Auch die beiden neuen Methoden, die B. Glasmann[2]) zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers mitgeteilt hat, sind für medizinisch-chemische Zwecke angegeben, aber dafür einstweilen nicht brauchbar. Sie beruhen (indirekt volumetrisch und gasvolumetrisch) auf der Bestimmung des aus alkalischer Quecksilbercyanid-, respektive Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, ausgeschiedenen Quecksilbers; C. Arnold[3]) macht aber darauf aufmerksam, dass Kreatinin alkalische Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, in der Kälte, alkalische Quecksilbercyanidlösung in der Wärme reduziert. Vielleicht ist aber die Methode dadurch brauchbarer zu machen, dass man vor der erst durch Erhitzen eintretenden Reduktion durch Traubenzucker das Kreatinin durch Behandeln mit kalter alkalischer Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung zerstört.

Zum Nachweis von Spuren von Zucker versetzt R. Rank[4]) 2—3 *cc* Harn mit dem gleichen Volumen Kalilauge und 0,1—0,2 *g* Phenylhydrazin und kocht bis zur Lösung auf. Säuert man diese hierauf ganz langsam mit verdünnter Essigsäure an, so entsteht bei Anwesenheit von Zucker eine ganz undurchsichtige Trübung. Bezüglich der üblichen Verfahren gibt Fr. Eschbaum[5]) kleine Modifikationen an für die Osazon- und die Orzinprobe, F. P. Lavalle[6]) für die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung. H. Bechhold[7])

---

[1]) Bull. Soc. chim. de Paris **31**, 1216.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **39**, 503.
[3]) Ebenda 1227.
[4]) Zeitschrift d. österr. Apoth.-Ver. **43**, 1038.
[5]) Apotheker-Zeitung **21**, 330.
[6]) Chemiker-Zeitung **30**, 17.
[7]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **46**, 371.

sah eine Hemmung der Nylander'schen Reaktion im Harn von Personen, die mit Quecksilber in Kontakt gekommen waren; auch Zufügung von Quecksilbersalzen — und auch Chloroform — zum Harn wirkte hemmend. P. Zeidlitz[1]) konnte das nicht bestätigen.

Kontrollversuche mit dem Riegler'schen Permanganatverfahren, der Pavy'schen Methode und dem Polarisationsverfahren stellte Rich. Levy[2]) an, er kommt zu dem Resultat, dass das Pavy'sche Verfahren der Polarisation nahezu gleichwertig ist, indem bei Diabetikerharnen die grösste Differenz zwischen der Pavy'schen Methode und der Polarisation nur 0,1 % betrug, während bei der Riegler'schen Methode die Zahlen bis um 0,4 %, bald zu hoch, bald zu niedrig, abweichen.

Bezüglich der Verdeckung des Traubenzuckers und des Glukosamins durch andere in Lösung befindliche Körper hat Joh. Lewinski[3]) gefunden, dass zwar 1 *cc* Fehling'scher Lösung in $^1/_2$-prozentiger Peptonlösung den geringsten nachweisbaren Zuckergehalt von 0,01 % anzeigte, dass aber die gleiche Menge Fehling'scher Lösung in einer 2-prozentigem Peptonlösung selbst bei 0,5 % Zucker (Grenzwert 0,03 %) keine Reduktion gab. Die Grenze der Nachweisbarkeit war bei $^1/_2$-prozentigem Liebig'schen Fleischextrakt 0,04, bei 1- und 2-prozentigem 0,07, beziehungsweise 0,1 %, bei 1-prozentigem, hydrolysiertem Kasein 0,02 %, bei 2-prozentigem, hydrolysiertem Pepton 0,1 %, bei 1-prozentiger Gelatine 0,005 %, bei 1-prozentigem Glykogen 0,006 %, bei 1-prozentigem Leberextrakt 0,1 und bei Nieren-, respektive Milzextrakt 0,05 %. Von den angewandten Mitteln zur Verfeinerung der Reaktion (Alkohol, Phosphorwolframsäure, Bleiazetat) war am wirksamsten basisches Bleiazetat plus Ammoniak; es empfiehlt sich, nach einstündigem Stehen zu filtrieren und die Flüssigkeit auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens einzudampfen.

Die Bestimmung des Glykogens nimmt A. Desmoulière[4]) in der Weise vor, dass er nach einander die präexistierende und die durch Hydrolyse des Glykogens sich bildende Glukose bestimmt. Von der Leber, zum Beispiel eines eben getöteten Kaninchens, die gut zerkleinert

---

[1]) Festschrift für Hammarsten.
[2]) Münchener mediz. Wochenschrift **53**, 212.
[3]) Berliner klin. Wochenschrift **48**, 125.
[4]) Journ. Pharm. Chim. **28**, 244.

ist, werden zwei Portionen, die eine zu 10 *g*, die andere zu 40 *g* abgewogen. Die erstere wird in einem 200 *cc*-Kolben mit 60 *cc* Wasser, 0,3 *cc* Schwefelsäure und 0,15 *g* Pepsin 6 Stunden bei 40—50 ° stehen gelassen, dann mit 4,7 *g* H_2SO_4 und 35—40 *cc* Wasser $1^1/_2$ Stunden im Autoklaven auf 115—120 ° erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit versetzt man mit einem geringen Überschuss, etwa 40 *cc*, Mercurinitratlösung (22 *g* gelbes Quecksilberoxyd in 30—40 Wasser suspendiert, mit der gerade erforderlichen Menge Salpetersäure gelöst, mit Natron bis zum Erscheinen eines gelben Niederschlags versetzt, auf 100 aufgefüllt), neutralisiert mit Natronlauge, füllt auf 200 *cc* auf und filtriert vom Niederschlag I durch ein anliegendes Filter. 100 *cc* Filtrat schüttelt man zur Entfernung des Quecksilbers mit Zinkstaub, filtriert, versetzt 50 *cc* des neuerlichen Filtrats mit Natronlauge bis zur Lösung des entstehenden Zinkoxydhydrats, füllt auf 55 *cc* auf, filtriert neuerdings und bestimmt den Zucker nach einer der üblichen Methoden. Bei der Berechnung ist das Volumen des Niederschlags I zu berücksichtigen, respektive von dem Flüssigkeitsvolumen (200 *cc*) abzuziehen.

Zur Bestimmung der präexistierenden Glukose wird die Portion von 40 *g* 4—5 mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge werden mit Mercurinitrat, Zinkstaub etc. in der oben angegebenen Weise behandelt. Die Differenz beider Werte gibt die der vorhandenen Glykogenmenge entsprechende Glukosemenge an.

Eine Methode zur Bestimmung des Indols gründen C. A. Herter und M. Louise Foster[1]) darauf, dass es mit β-Naphtochinonmononatriummonosulfatlösung (2 %) eine blaue Verbindung, vermutlich das Diindyldihydronaphtalinketonatriumsulfat, bildet. Die Grenze der Reaktion stellt eine Verdünnung 1 : 1024000 Wasser dar, der Farbstoff kann durch Chloroform, in dem er sich mit Rosafärbung löst, ganz ausgezogen und so quantitativ gewonnen werden. Zum Nachweis in den Fäzes empfiehlt es sich, diese zuerst in alkalischer Lösung zu destillieren, das Destillat anzusäuern, wiederum zu destillieren, das Destillat mit Alkali und dem Reagens zu versetzen und den gebildeten Farbstoff mit Chloroform zu extrahieren. Kolorimetrischer Vergleich mit Chloroformlösungen von bekanntem Gehalt kann zur quantitativen Bestimmung dienen.

F. A. Steensma[2]) hat die Indol- (respektive Skatol-, respektive Eiweiss-) Reaktionen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, Vanillin und

[1]) Journ. of biolog. chemistry **1**, 257.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **47**, 25.

p-Nitrobenzaldehyd (vergleiche E. Rohde[1]) dadurch verschärft, dass er durch Hinzufügung von Natriumnitrit charakteristische Farbenreaktionen erhielt.

Den Nachweis von Blutfarbstoff mit Hilfe der Adler'schen Benzidinprobe[2]) führen O. Schumm und C. Westphal[3]) so aus, dass sie zu der zu untersuchenden Flüssigkeit zunächst 2 *cc* frische konzentrierte Benzidinlösung, dann einige Tropfen Essigsäure und endlich 2 *cc* 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxyds zusetzen, wodurch noch 1 : 200000 Blut nachgewiesen werden kann. Da jedoch viele anorganische und organische Präparate die Reaktion auch zeigen, ist der negative Ausfall der Probe mehr beweisend als der positive. Zur Prüfung der Fäzes werden diese mit Essigäther extrahiert und an dem durch Schütteln mit Wasser gereinigten Extrakt die Probe in der obigen Weise angestellt, die allerdings für die allgemeine klinische Verwendung zu empfindlich erscheint.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen. Infolge der im Herbst 1900 in England vorgekommenen Vergiftungen mit arsenhaltigem Bier ist von verschiedenen Seiten über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Arsens in Bier und Braumaterialien gearbeitet worden. Hierüber ist auch teilweise in dieser Zeitschrift schon berichtet[4]), doch sei noch folgender diesbezüglicher Untersuchungen Erwähnung getan.

C. Pedersen[5]) gibt zunächst eine Übersicht über die in den verschiedenen Ländern üblichen Methoden des Arsennachweises und der Arsenbestimmung. Dann stellt er die Empfindlichkeit und Genauigkeit derselben fest und kommt zu dem Resultat, dass sich mit dem Marsh-schen Apparat Mengen von 0,04—0,005 *mg* Arsen bestimmen lassen.

---

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 404.
[2]) Diese Zeitschrift **44**, 582.
[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **46**, 510.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 580.
[5]) Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg **5**, 108.

Zur Zerstörung der organischen Substanz hat er das Verfahren von M. H. Reddelien[1]) als erstes geprüft. Nach diesem wird die zu untersuchende Substanz mit festem Kaliumpermanganat gut gemischt und dann konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Auf Bier angewandt muss man zu 50 *cc* desselben 12 *g* übermangansaures Kali und 25 *cc* Säure nehmen. So ausgeführte Versuche ergaben, dass von 0,05 *mg* zugesetztem Arsen 0,005 *mg* und von 0,10 *mg* Arsen 0,01 *mg* wiedergefunden wurden. Bei Zusatz von 0,01 *mg* Arsen konnte überhaupt kein Arsen nachgewiesen werden. Hieraus geht hervor, dass dies Verfahren nicht empfindlich genug ist.

Auch die Zerstörung der organischen Substanz durch konzentrierte Schwefelsäure allein oder durch chlorsaures Kali und Salzsäure führte zu keinen brauchbaren Resultaten. Dagegen erwies sich als sehr geeignet die Oxydation mit Salpeter-Schwefelsäure.

Hierbei wurden die dem Bier zugesetzten Mengen Arsen genau wiedergefunden. Das Verfahren gestaltet sich folgendermafsen: 100 *cc* des zu untersuchenden Bieres werden durch Schütteln möglichst von der Kohlensäure befreit und dann unter Zufügen von 15 Tropfen konzentrierter Salpetersäure, zum Zweck der Vermeidung des Überschäumens in einem Kolben, auf 60 *cc* eingedampft. Nach dem Erkalten versetzt man mit 30 *cc* konzentrierter Salpetersäure und 10 *cc* konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt vorsichtig bis zum Beginn der anfangs sehr stürmischen Reaktion. Nach Aufhören derselben erhitzt man weitere 15 Minuten und fügt dann noch so viel Salpetersäure hinzu, bis sich das Gemisch bei so starkem Erwärmen, dass Schwefelsäuredämpfe entweichen, nicht mehr bräunt. Dann werden noch einige Kubikzentimeter Salpetersäure und etwa 0,5 *g* Ammonsulfat zugesetzt und $^3/_4$ Stunden gekocht. Das Gemisch ist dann zur Prüfung im Marsh'schen Apparat fertig. Auf diese Weise konnte Pedersen noch 0,01 *mg* in 100 *cc* Bier, das ist 1 : 10000000, nachweisen.

Von den englischen Forschern wurde bei den durch die oben erwähnten Vergiftungsfälle bedingten Untersuchungen hauptsächlich die Reinsch'sche Arsenprobe angewandt.[2]) Pedersen hat auch diese geprüft. Da das Arsen aber dabei nicht immer quantitativ ausfiel, hält er die von ihm beschriebene Methode für besser. Auch das Destillations-

---

[1]) Tidsskrift for Physik og Chemie 7, 180.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 41, 530.

verfahren, das zuerst von Schneider und Fyfe[1]) und dann von E. Fischer[2]) angegeben wurde, erwies sich nicht als geeignet, da es nur bei ganz geringen Arsenmengen richtige Resultate lieferte, bei grösseren dagegen nur die Hälfte der zugesetzten Mengen wiedergewinnen liess. Pedersen kommt also zu dem Schluss, dass unter Anwendung von Salpeterschwefelsäure behufs Zerstörung der organischen Substanz und des Marsh'schen Apparates zur Bestimmung des Arsens die richtigsten Ergebnisse bei der Untersuchung von Bier erhalten werden. Er fügt seiner Arbeit noch eine Tabelle hinzu, aus der hervorgeht, dass nach von ihm ausgeführten Analysen verschiedene Biere aus Kopenhagen auch keine Spur Arsen aufwiesen, während englische Biere Mengen von 0,005—0,01 *mg* in 100 *cc* enthielten.

Es wird allgemein angenommen, dass das Arsen aus dem Malz in das Bier gelangt, und dieses nimmt das Gift während des Mälzens bei Anwendung von arsenhaltigem Feuerungsmaterial auf. Um nun in Kohlen oder Koks die flüchtigen Arsenverbindungen, die dabei allein in Betracht kommen können, zu bestimmen, schlagen R. F. Wood, Smith und R. L. Jenks[3]) folgendes Verfahren vor. 5—15 *g* der zu untersuchenden Substanz werden in ein 50 *cm* langes Verbrennungsrohr gebracht, an dessen einem Ende durch Ausziehen auf beiden Seiten ein kugelförmiger Teil geschaffen wurde. Darauf wird unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen Luftstromes erst bis zum Entweichen des Wassers erhitzt und dann 3 Stunden stark geglüht. Vorgelegt ist eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Erweiterung mit verdünnter Schwefelsäure in die vorgelegte Flüssigkeit und bestimmt in dieser oder in einem aliquoten Teil derselben die Menge des in den Kohlen oder Koks vorhandenen flüchtigen Arsens. Das in der zurückbleibenden Asche enthaltene Arsen kann man ermitteln, indem man dieselbe in einem Kölbchen erst mit verdünnter Schwefelsäure etwas erhitzt und dann 12 Stunden mit derselben stehen lässt. Darauf filtriert man und verfährt weiter

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **55**, 103; vergl. diese Zeitschrift **14**, 250.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1778; vergl. diese Zeitschrift **21**, 266.

[3]) Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 437; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 69.

wie üblich. Nach von den Verfassern angestellten Versuchen enthielten ein Kilogramm Arsen:

	flüchtiges	fixes
Anthrazitkohlen . . .	0,53 *mg* . .	3,77 *mg*
Gaskoks	2,96 « . .	66,23 «
Aschen aus Dörröfen .	— « . .	16,55—16,23 *mg*

Eines anderen Verfahrens zur Bestimmung geringer Arsenmengen in Koks bedienen sich L. Archbutt und P. S. Jackson[1]). 50 *g* der zu untersuchenden, fein gepulverten Substanz werden nach längerem Erhitzen mit 100 *cc* Salpetersäure (1,42 spezifisches Gewicht) aus der dabei angewandten Retorte in ein Becherglas gespült, auf 400 *cc* aufgefüllt und filtriert. Dann wird zur Trockene verdampft, 25 *cc* Schwefelsäure zugesetzt, wieder eingedampft und bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Durch mehrfaches Lösen des Rückstandes in Wasser, Zufügen von Schwefelsäure, Eindampfen und Erhitzen wird die Salpetersäure verjagt. Ist dies geschehen, so wird der Rückstand mit 50 *cc* Wasser aufgenommen und unter Zusatz von 23 *g* Chlornatrium und 2 *g* Ferrosulfat in eine 20 *cc* Wasser enthaltende Vorlage destilliert. Alles Arsen geht zwischen 110 und 125° über. Es wird aus dem betreffenden Destillat mit Hilfe von Zinksulfid als Arsentrisulfid abgeschieden und kann nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Lösen in kochendem Wasser nach Zusatz von 0,5 *g* doppeltkohlensaurem Natron durch Titration mit $^{n}/_{100}$-Jodlösung bestimmt werden. Jedoch ist nebenher ein blinder Versuch anzustellen und die hierbei verbrauchte Jodlösung von dem Verbrauch bei der Bestimmung abzuziehen.

Zur Ermittelung des Arsengehalts von Malzdarren dient ein Verfahren von T. Fairley[2]). Von Ziegelpulver wurden 2—5 *g* mit Schwefelsäure von 25 % erhitzt und in dem Filtrat oder einem Teil desselben die Anwesenheit von Arsen mit Hilfe des Marsh'schen Apparates konstatiert. Zur quantitativen Bestimmung wurden 10—20 *g* der Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür unterworfen und das Arsen aus dem Destillat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Bei der Untersuchung von Staub wurde erst von 5 *g* die

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 448; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 70.

[2]) The Analyst **26**, 177; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**. 70.

organische Substanz durch Salpeter-Schwefelsäure zerstört, die Salpetersäure verjagt, die Lösung des Rückstandes auf ein Volumen gebracht und weiter wie oben verfahren. Fairley fand auf diese Weise in dem Staub 0,25—1 % arsenige Säure.

Zur Herstellung völlig arsenfreier Schwefelsäure rät er, reine käufliche Säure mit saurem schwefelsaurem Kali und mit übermangansaurem oder saurem chromsaurem Kali zu destillieren.

Zu demselben Zweck schlägt W. Thomsen[1]) das Erhitzen von 1 *l* Schwefelsäure mit einem Gramm Chromsäure oder übermangansaurem Kali auf dem Sandbad vor. Ebenso erhielt dieser arsenfreie Salzsäure bei Anwendung von Chromsäure in demselben Verhältnis wie oben und Destillation, worauf dann das entstandene Chlor aus dem Destillat durch einen Lufstrom verjagt wurde.

Thomsen's Angaben zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen in Bier, Brauereimaterialien und Nahrungsmitteln decken sich fast genau mit denen von Pedersen. Erwähnenswert wäre nur, dass er davon abrät, wie es empfohlen war, die zu erhitzende Stelle des Glasrohres am Marsh'schen Apparat mit einer Rolle von Kupfergaze zu verdecken.[2]) Er hält dies sogar für schädlich, da hierdurch das Eintreten der Reaktion verhindert werden kann. Auch fand er, dass der Arsenwasserstoff noch bei 393° unzersetzt blieb, während Mendelejeff 200° als Zersetzungstemperatur angegeben hatte. Die verengte Stelle des Rohres, an der sich der Arsenring bilden soll, hat nach Thomsen's Versuchen am besten eine Temperatur von 15°. Er erreicht dies dadurch, dass er das Rohr an dieser Stelle mit einem Ring von Fliesspapier, der mit kaltem Wasser feucht gehalten wird, umgibt. Die Farbe des erhaltenen Arsenspiegels, braun oder schwarz, hängt von der Art und Weise des Erhitzens ab. Das zum ersten Mal sublimierende Arsen ist braun und kristallinisch, beim zweiten Sublimieren wird es schwarz und amorph. Der braune Spiegel hält sich in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre länger als der schwarze, an der Luft oder in einer Stickstoff-Atmosphäre nehmen beide gleichmäfsig ab.

Zum elektrolytischen Nachweis und zur annähernden Bestimmung von geringen Mengen Arsen rät Thomsen[3]),

---

[1]) Chem. News 86, 179; durch Chem. Zentralblatt 78, II, 1274.

[2]) Chem. News 88, 288; durch Chem. Zentralblatt 75, I, 52.

[3]) Mem. Proc. Manchr. Lit. Phil. Soc. 48. 1; durch Journal of the chemical Society 86, 777.

reines Zink als Kathode zu verwenden, mit anderen Metallen konnte er keine genügenden Resultate erhalten.

T. E. Thorpe[1]) bedient sich zur Bestimmung des Arsens in Brennmaterialien eines ähnlichen Verfahrens wie Wood Smith und Jenke[2]). Er verbrennt die zu prüfende Kohle im Sauerstoffstrom und leitet die entweichenden Gase durch eine besonders konstruierte Absorptionsvorrichtung. Auch das Verfahren, wie er in der Asche das zurückgebliebene Arsen bestimmt, ist ähnlich wie das oben beschriebene. Zur quantitativen Ermittelung des Arsens, besonders in Braumaterialien, hat er ein elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet.[3])

Der Wasserstoff und der Arsenwasserstoff werden hierbei elektrolytisch hergestellt und letzterer durch Erhitzen in einem Glasrohr wie beim Marsh'schen Apparat zersetzt. Bezüglich der Anwendung dieser Methode auf Brauereimaterialien verweise ich auf das Original.

Die Bestimmung geringer Arsenmengen mit Hilfe der Elektrolyse empfehlen auch H. J. S. Sand und J. E. Hackford[4]). Sie haben eingehende Versuche darüber angestellt, welche Metalle sich für die einzelnen Fälle am besten als Elektroden erweisen.

Handelt es sich um die Reduktion von Arsensäure zu Arsenwasserstoff und metallischem Arsen, so geht diese am besten bei einer Überspannung[5]) der Kathode vor sich. Da nun Blei, Zink und Quecksilber die grösste Überspannung zeigen, wird man zu obigem Zweck Kathoden aus einem dieser drei Metalle anwenden. Anders verhält es sich bei der Darstellung von Arsenwasserstoff aus Arseniten Da ist eine Kathode mit der geringsten Überspannung am Platz. Das geeignetste Material dafür ist Platin, das die geringste Überspannung zeigt.

Sind äusserst kleine Arsenmengen zu bestimmen, so ist es ratsam, Elektroden aus Blei, Zink oder auch Eisen zu nehmen. Sand und Hackford haben auch den Einfluss, den die Gegenwart von Vaselin, Olivenöl und Metallsalzen auf den Verlauf der Reaktion ausübt, untersucht und gefunden, dass ein Zusatz von essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Zink die Störungen aufhebt, nur dann nicht, wenn Quecksilbersalze zugegen sind. Schliesslich raten sie noch, mit alkalischen Lösungen

---

[1]) Journal of the chemical Society 83 u. 84, 969.
[2]) Siehe oben.
[3]) Journal of the chemical Society 83 u. 84, 974.
[4]) Journal of the chemical Society 85 u. 86, 1018.
[5]) Caspari, Zeitschrift f. physik. Chemie 30, 89.

zu arbeiten, da man so wesentlich geringere Mengen Arsen ermitteln kann als in sauren Lösungen.

Zum Nachweis von Arsen, namentlich in Drogen, empfehlen W. R. Dunstan und H. H. Robinson[1]) das von Mayençon und Bergeret[2]) augegebene Verfahren, das auf der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Arsenwasserstoff beruht. Mit Hilfe desselben lassen sich bei Drogen noch $^3/_{1\,000\,000}$, in Weinstein- und Zitronensäure $^1/_{1\,000\,000}$, in Mineralsäuren $^3/_{10\,000\,000}$ und in Ammoniakflüssigkeit $^1/_{10\,000\,000}$ erkennen. Eine Abänderung der Arsenbestimmung nach Reinsch schlagen R. C. Cowley und J. P. Catford[3]) vor. Sie bedienen sich einer Spirale aus dünnem Kupferdraht, die in die zu untersuchende, mit $^1/_5$ ihres Volumens Salzsäure versetzte Flüssigkeit bis auf den Boden des Gefässes hineingetaucht wird. Das Ganze bleibt eine Stunde in einem nicht bis zum direkten Sieden erhitzten Wasserbad. Um zu sehen, ob sich alles Arsen abgeschieden hat, wird durch Zusammendrücken der Spirale ein Teil des oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Kupferdrahtes in dieselbe hineingetaucht und 15 Minuten darin gelassen. Behält dieser seine Farbe, so ist die Reaktion beendet. Die Spirale wird jetzt mit Wasser abgespritzt und das daran haftende Arsen in etwas Bromwasserstoffsäure enthaltendem Bromwasser gelöst. Aus der Lösung wird das Kupfer durch Kochen mit Ätzkali ausgefällt, abfiltriert und ein Teil des Filtrats nach Eindampfen mit dem Molybdatreagens auf Arsensäure geprüft, in einem anderen Teil nach vorhergegangener Reduktion das Arsen mit $^n/_{100}$-Jodlösung titriert.

In neuerer Zeit hat G. Lockemann[4]) eine Prüfung der zum Arsennachweis vorgeschlagenen Apparate und Methoden vorgenommen und kommt auf Grund derselben zu dem Ergebnis, dass die Marsh-Liebig'sche Methode immer noch die zuverlässigste und genaueste ist. Er führt zum Beweis dafür an, dass es ihm und Strzyzowski[5]) gelungen ist, mit Hilfe derselben $^1/_{1000}$ *mg* arseniger Säure nachzuweisen. Zur Zerstörung der organischen Substanz schlägt Lockemann nach eingehenden Versuchen folgendes Verfahren vor.

---

[1]) Journal of the chemical Society **85** u. **86**, 777.
[2]) Comptes rendus **79**, 118; vergl. diese Zeitschrift **14**, 95.
[3]) Pharm. Journal **19**, 897; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 385.
[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 416.
[5]) Österr. Chemiker-Zeitung **7**, 77.

Die zu prüfende Substanz wird in einer Porzellanschale mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (100:5—10) übergossen und zwar so, dass immer nur Portionen von 1—2 *cc* nach Aufhören der jedesmal eintretenden Reaktion hinzugefügt werden. Bei Anwendung von 20 *g* Substanz genügen zum Aufschluss 10—20 *cc* des Säuregemisches. Dann wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs dunkelgelbe, breiige Masse sich braun färbt, die hierauf unter Zusatz von 30 *g* eines aus gleichen Teilen bestehenden Gemisches von Kalium- und Natrium-Nitrat zur Trockene verdampft wird. Zur Herstellung von arsenfreiem Salpeter wird ein Liter einer 25-prozentigen Lösung desselben mehrere Male mit 25 *cc* einer $^{n}/_{1}$-Aluminiumsulfatlösung und Ammoniak eine Stunde erhitzt und zwar so oft, bis der erhaltene Niederschlag vollkommen arsenfrei wird.

Beim Eindampfen des Untersuchungsobjektes mit dem Salpetergemisch resultieren zitronengelbe Kristalle, die zur weiteren Zerstörung der organischen Substanz in kleinen Portionen in eine in einem Platintiegel befindliche Schmelze von 5 *g* Natriumkaliumsalpeter, unter ganz vorsichtigem Erwärmen mit kleiner Flamme, eingetragen werden. Zum Schluss wird dann stärker erhitzt und die Operation ist beendet. Auf diese Weise geht auch nicht die geringste Spur Arsen verloren.

Bezüglich seiner näheren Ausführungen, die Fällung des Arsens, die Anwendung des Marsh'schen Apparates und dessen Anordnung betreffend, verweise ich auf das Original. Erwähnen möchte ich nur noch, dass er in seiner Abhandlung auch über die Aktivierungsmittel zur Erzeugung des Wasserstoffstromes, über die in dieser Zeitschrift schon an anderer Stelle[1]) berichtet wurde, verschiedene Angaben macht.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Bestimmung der Atomgewichte der Elemente auf Grund ihrer Durchlässigkeit für die X-Strahlen. Das Atomgewicht des Indiums. Über die Durchlässigkeit der Körper für die X-Strahlen hat L. Benoist[2])

---

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 767.

[2]) Comptes rendus vom 11. Februar und 4. März 1901.

verschiedene Arbeiten veröffentlicht. In einem Schlussaufsatz über diesen Gegenstand [1]) empfiehlt er, die genannte Eigenschaft der Elemente auch zur Feststellung der Atomgewichte derselben zu benutzen, und glaubt so genauere Resultate zu erhalten, als bei einer Berechnung der Atomgewichte aus der spezifischen Wärme nach dem Gesetz von Dulong und Petit.

Nach dem von ihm angegebenen Verfahren stellte Benoist das Atomgewicht des Indiums fest, von welchem noch nicht sicher war, ob es je nach seiner Wertigkeit 75,6 oder 113,4 beträgt. Chabrié und Rengade [2]) hatten durch neuere Arbeiten nachgewiesen, dass Indium dreiwertig und daher die höhere Zahl die richtige ist, und Benoist kam auf Grund von Versuchen über die Durchlässigkeit für X-Strahlen, die er mit metallischem Indium und Indiumazetylazetonat ausgeführt hatte, zu demselben Resultat, nämlich zu der Zahl 113,4 für das Atomgewicht dieses Elements.

Das Atomgewicht des Radiums. W. Sutherland [3]) macht darauf aufmerksam, dass die Grundlage der Berechnung des Atomgewichtes des Radiums von Runge und Precht [4]), nämlich die Annahme, dass die Differenzen der Schwingungszahlen zusammengehöriger Spektrallinien in direkter Beziehung zu dem Atomgewicht stehen, nicht genau zutrifft. Der Faktor, dem die Differenz der Schwingungszahlen proportional ist, ist ähnlich aber nicht identisch mit dem Faktor, dem die Atomgewichte proportional sind. Nach letzterem berechnet Sutherland für das Atomgewicht des Radiums einen Wert, der der Zahl 225 sehr nahe kommt.

Auch W. Marshall Watts [5]) hat das Atomgewicht des Radiums nach der Methode von Runge und Precht berechnet und gefunden, dass es zwischen 222,7 und 263,6 liegt. Er hält aber die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen für zu hoch. Bei einzelnen Elementen hat er annähernd richtige Zahlen erhalten, doch musste er deren Spektren nicht mit solchen, die zu derselben Reihe gehörten, sondern mit solchen aus anderen Reihen vergleichen.

---

[1]) Comptes rendus **132**, 772.
[2]) Comptes rendus vom 31. Dezember 1900 und 25. Februar 1901.
[3]) Nat. **69**, 606; durch Beibl. zu den Annalen d. Physik **29**, 56.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 265.
[5]) Phil. Mag. **8**, 279; durch Journal of the chemical Society **86**, II, 720.

Harry C. Jones[1]) schliesst aus dem periodischen Gesetz, dass der Wert von Runge und Precht, 257, richtiger sei als der von Frau Curie, 225.

Das Atomgewicht des Thoriums. Bei Gelegenheit einer schon vor längerer Zeit erschienen Arbeit über die Chemie des Thoriums hat Brauner[2]) auch das Atomgewicht dieses Elements neu bestimmt. Das von ihm hierzu benutzte Material prüfte der Verfasser zunächst spektralanalytisch auf seine Reinheit. Dann führte er einerseits das Thoroxalat durch Glühen in Tetroxyd über, andererseits bestimmte er den Gehalt an Oxalsäure in dem zur Untersuchung verwendeten oxalsauren Thorium mit Hilfe von Kaliumpermanganatlösung. Verschiedene so ausgeführte Versuche ergaben übereinstimmend den Wert 233,3, der wesentlich höher ist als die früher von Brauner gefundene Zahl, 232,59. Bei näherer Prüfung zeigte sich, dass das Thoroxalat mit basischem Salz verunreinigt war. Als Mittel 9 weiterer, unter Vermeidung dieses Fehlers mit reinem, normalem Oxalat ausgeführter Bestimmungen ergab sich die Zahl 232,42, die mit der von Krüss und Nilson[3]) gefundenen Zahl, 232,45, fast identisch ist.

---

[1]) American chemical Journal **34**, 467.

[2]) Chem. News **77**, 160.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 546. Die dort angegebene Zahl ist das Äquivalentgewicht muss also mit 4 multipliziert werden, sie bezieht sich auch auf O = 15,96 und nicht wie die Brauner'sche auf O = 16. Nach entsprechender Umrechnung erhält man obigen Wert. Cz.

Berichtigungen.

Im Jahrgang **45** dieser Zeitschrift Seite 742, Zeile 23 v. o. lies „andere Umstände" statt „anderes mehr".

Im Jahrgang **45** dieser Zeitschrift Seite 743 Anmerkung 1 lies „Jahresbericht" statt „J. B. d. deusch. chem. Gesellsch. zu Berlin".

Im Jahrgang **45** dieser Zeitschrift Seite 744 Anmerkung 8 lies „des org. Chemikers" statt „der org. Chemie".

Über die Proteïne der Rizinusbohne mit spezieller Berücksichtigung des Rizins.

Von

Thomas Osborne, Lafayette Mendel und **Isaak Harris.**[1])

Die zur Verwendung gelangten Rizinusbohnen waren frisch geerntet und gehörten zu der kultivierten Varietät von Ricinus zanzibarensis. Man wählte dieselben wegen ihrer Grösse, die es leichter machte, die Schalen mit der Hand zu entfernen. Wegen Gefahr der Vergiftung musste aber die Hand mit Gummihandschuhen bekleidet sein.

Auszug a.

900 *g* von diesen Bohnen, die so von ihren Schalen befreit waren, wurden in einer Drogistenpresse zerstossen und so lange mit Äther behandelt, bis das meiste Öl entfernt war. Das nahezu ölfreie Mehl wurde dann mit 4 Litern einer 10-prozentigen Chlornatriumlösung ausgezogen, der Extrakt vollkommen klar filtriert und gegen fliessendes Wasser 60 Stunden lang dialysiert. Ein starker Niederschlag A schied sich aus, der aus Sphäroiden und Kristallen bestand. Man filtrierte ihn von der Lösung B ab. Niederschlag A wurde in einer 10-prozentigen Chlornatriumlösung aufgelöst, in welcher praktisch alles löslich war, und die Lösung. die auf Lackmus entschieden alkalisch reagierte, wurde mit Chlornatrium gesättigt.

Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat so lange dialysiert, bis alles Globulin gefällt war. Dies wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es gab Präparat I und wog 12,8 *g*.

---

[1]) Nach dem American Journal of Physiology Vol. XIV, No. III bearbeitet und übersetzt von Dr. Griessmayer.

Die durch Sättigung mit Chlornatrium entstandene Fällung wurde in einer verdünnten Lösung dieses Salzes aufgelöst, durch Sättigung mit Chlornatrium wieder niedergeschlagen und das Filtrat in derselben Weise wie bei Präparat I behandelt. Man erhielt so Präparat II im Gewichte von 13 *g*. Indem man dieses Verfahren mit der zweiten Fällung, die durch Sättigung mit Salz erhalten worden war, wiederholte, erhielt man Präparat III, im Gewichte von 6,2 *g*, und indem man die durch Sättigung mit Kochsalz erhaltene dritte Fällung in verdünnter Kochsalzlösung auflöste und die filtrierte Lösung dialysierte, wurde Präparat IV, im Gewichte von 8,67 *g*, erhalten. Aus diesen Resultaten geht hervor, dass, obwohl dies Globulin durch Sättigung mit Chlornatrium gefällt wird, eine erhebliche Menge doch jedesmal in der gesättigten Salzlösung, gemäfs dessen Löslichkeit darin, gelöst bleibt. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass kein Grund für die Annahme vorliegt, dass zwei Globuline zugegen wären, und die gegenwärtige Schlussfolgerung, dass dieses Globulin eine beschränkte Löslichkeit in gesättigter Kochsalzlösung besitzt, erscheint demnach gerechtfertigt. Das solchergestalt aus diesem Extrakt erhaltene Gesamtglobulin betrug 40,67 *g*.

Lösung B wurde mit Ammonsulfat gesättigt, um die Proteïne, die sie enthielt, auf ein geringeres Volumen zu bringen, und der erhaltene Niederschlag wurde mit einer beschränkten Menge Wasser behandelt, genügend, um nur einen Teil davon in Lösung zu bringen. Der ungelöste Teil davon B a wurde von der Lösung, B b, abfiltriert. Der Niederschlag B a wurde dann mit mehr Wasser behandelt, der noch ungelöst bleibende Teil abfiltriert, gewaschen und getrocknet; er gab Präparat V, das 3,7 *g* wog. Das Filtrat von V wurde gegen fliessendes Wasser 12 Tage lang dialysiert und dann von einem geringen Niederschlage abfiltriert, der gewaschen und getrocknet Präparat VI lieferte, im Gewichte von 0,52 *g*. Dieses Präparat, das sich bei der Dialyse ausgeschieden hatte, enthielt nur einen unbedeutenden Gehalt an in 5-prozentiger Kochsalzlösung löslicher Substanz, und wir haben daher keinen überzeugenden Beweis, dass diese Substanz ursprünglich ein Globulin war; es werden noch die Gründe entwickelt werden, weshalb es wahrscheinlicher ist, dass es sich hier um eine alterierte Substanz oder um eine Albuminatform handelt, die aus einem Albumin abstammt. Albumine, die sich solchergestalt verhalten, finden sich nahezu in allen Samen.

Das Filtrat von VI wurde gegen Alkohol dialysiert, bis es auf ein geringes Volumen konzentriert war und dann von einem erheblichen

Niederschlage abfiltriert, der nach dem Trocknen 3,84 *g* wog. Diese Substanz wurde mit Wasser behandelt, der Teil, der nicht in Lösung ging, wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet und lieferte Präparat VII, im Gewichte von 1,45 *g*.

Lösung Bb wurde 12 Tage lang gegen laufendes Wasser dialysiert, dann von einem geringen Betrage an unlöslicher Substanz abfiltriert, die gewaschen und getrocknet Präparat VIII lieferte, im Gewichte von 2,2 *g*.

Das Filtrat von VIII wurde gegen Alkohol dialysiert, bis es auf ein geringes Volumen konzentriert war, dann wurde filtriert und der Niederschlag mit absolutem Alkohol behandelt und getrocknet; er wog 20,7 *g*.

Dieser letztere wurde dann mit Wasser ausgezogen, die darin unlösliche Substanz abfiltriert, gewaschen und getrocknet; sie gab Präparat IX im Gewichte von 3,07 *g*.

Das Filtrat von IX wurde mit dem auf ähnliche Weise gewonnenen von VII vereint und beide mit Magnesiumsulfat gesättigt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wurde wieder in Wasser gelöst und wieder mit Magnesiumsulfat gefällt. Die so erhaltene zweite Fällung wurde von der Lösung dadurch befreit, dass man sie auf eine poröse Platte strich, in ungefähr 25 *cc* Wasser löste und die Lösung 3 Tage gegen fliessendes Wasser dialysierte. Die klare Lösung wurde dann über Schwefelsäure im Vakuum eingedampft und der Rückstand von der Schale abgeschabt und gewogen: Präparat X, im Gewichte von 1,39 *g*. Da man fand, dass diese Substanz äusserst giftig war und das bei diesem Versuche reinste Rizin ausmachte, so musste man die äusserste Vorsicht walten lassen, als man es aus der Schale nahm, in der es getrocknet worden war. Diese Substanz wird später im Detail behandelt werden. Die Filtrate der beiden Fällungen mit Magnesiumsulfat wurden vereinigt und 19 Tage gegen fliessendes Wasser und dann gegen Alkohol dialysiert, bis sich alles Proteïn ausgeschieden hatte. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und durch Giessen in ein grosses Volumen Alkohol wiederum niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, er lieferte Präparat XI, im Gewichte von 4,08 *g*. Er bestand aus Proteose und hatte keine giftige Wirkung. Diese Proteose repräsentierte die wasserlösliche Substanz, die aus zwei Produkten gewonnen worden war, welche 20,7 und 3,84 *g* wogen. Aus diesen zog man

die Präparate VII, IX und X, deren Gesamtgewicht 5,92 *g* betrug; aus dem Rest von 18,62 *g* Proteose bekam man schliesslich nur noch 4,08 *g* oder ungefähr 22 %. Dieser Verlust stammt wohl hauptsächlich von der Diffusion der Proteose, die während der langen Dialyse stattfand, die zu ihrer Isolierung notwendig war. Einige dieser Präparate wurden analysiert, um einige ihrer Beziehungen zu bestimmen, die bei künftigen Versuchen zur Darstellung des Rizins als Führer dienen konnten.

	VI %	VII %	VIII %	IX %	X 1 %	X 2 %	XI 1 %	XI 2 %
Kohlenstoff . . .	—	52,20	—	51,90	47,74	47,52	43.78	43,85
Wasserstoff . . .	—	6,99	—	6.87	6,58	6,61	6,17	6.32
Stickstoff	14,84	15,65	15,62	15,85	14,03	—	17,19	—
Asche	0,63	0,16	1,17	0,13	2,84	—	3,77	—

Die aschenfreie Durchschnittszusammensetzung war also folgende:

	VI %	VII %	VIII %	IX %	X %	XI %
Kohlenstoff . . .	—	52.28	—	51,96	49,03	45,54
Wasserstoff . . .	—	7.00	—	6,87	6.60	0,49
Stickstoff	14,93	15,68	15.81	15,87	14,44	17,86

Von diesen Präparaten entsprechen VI, VII, VIII und IX den unlöslichen Produkten oder Albuminaten, die sich während des Prozesses ihrer Isolierung bilden. Diese verhalten sich sehr ähnlich in ihrer Zusammensetzung und bestehen ohne Zweifel hauptsächlich aus Abkömmlingen des in diesem Auszuge enthaltenen koagulierbaren Proteïns, denn mit der Entfernung dieser Substanz wurde die Menge des Albumins offenbar vermindert. Der Stickstoffgehalt von Präparat X ist offenbar zu niedrig, wohl infolge eines analytischen Fehlers. Dies Präparat X enthielt eine grosse Menge eines Proteïns, das bei langem Erhitzen auf 70 ° gerann, aber wegen zu geringer Menge des Präparates nicht bestimmt werden konnte. Seine Giftigkeit war hoch:

0,002 von einem Milligramm per Kilo einem Kaninchen subkutan eingespritzt wirkte tötlich mit allen Symptomen einer Rizinvergiftung. Die Proteose aus Präparat XI war vollständig frei von Giftigkeit. Schon Cuschny fand, dass die Toxine durch Sättigung mit Magnesiumsulfat vollständig gefällt werden.

Auszug b.

Da es sehr unwahrscheinlich erschien, dass die Proteosen die unlöslichen, albuminatähnlichen Produkte, die man aus Auszug a erhielt, geliefert haben sollten, so zweifelten die Autoren nicht daran, dass diese Produkte Abkömmlinge des Albumins wären, und dass, wenn dem so wäre, es sich wohl um Alterationsprodukte des Rizins handeln würde. Infolge dieses Gedankenganges unternahmen sie einen anderen Auszug (b) des Rizinussamens (von derselben Varietät), indem sie fraktionierte Fällungen mit Ammonsulfat vornahmen, wobei sie sich der Hoffnung hingaben, hierdurch die Alteration des Albumins zu vermeiden, welche in Gegenwart von Alkohol in so grossem Mafsstabe stattgefunden hatte. Bei diesem Auszuge wurden die Schalen nicht entfernt, sondern die ganzen Samen zerstossen und das Öl mit Äther ausgezogen. Von dem so zubereiteten Mehl wurden 1305 *g* mit 6 Litern einer 10-prozentigen Kochsalzlösung ausgezogen, der Auszug vollständig klar filtriert und 4 Tage lang gegen fliessendes Wasser dialysiert. Das so gefällte Globulin wurde wie gewöhnlich gewaschen und getrocknet und wog 190 *g*. In dem Filtrate, welches 1475 *cc* mafs, löste man 5044 *g* Ammonsulfat auf, was so ziemlich 45 % des Betrages entspricht, der zur vollständigen Fällung mit diesem Salze erforderlich wäre. Niederschlag I, der sich hierbei ausschied, wurde abfiltriert und weitere 1680 *g* des Sulfates zum Filtrat gesetzt, wodurch dessen Menge auf 60 % voller Sättigung stieg. Der sich hierdurch ausscheidende Niederschlag II wurde abfiltriert und weitere 1122 *g* Sulfat zum Filtrat gesetzt, wodurch dieses auf 70 % der Sättigung gebracht wurde und Niederschlag III entstand. Das Filtrat von III, vollständig gesättigt, lieferte Niederschlag IV. Eine Untersuchung dieser 4 Fraktionen zeigte, dass I viel von dem enthielt, was beim Erhitzen unter 80° C. koaguliert, während II und III sehr wenig Albumin enthielten, wohl aber eine erhebliche Menge von einer Substanz, die sich, wie die Heteroproteose, beim Abkühlen der Lösung ausscheidet, nachdem man diese

einige Zeit auf siedendem Wasserbad erhitzt hat. Niederschlag I unterschied sich von den anderen Niederschlägen auch dadurch, dass er ein flockiges, voluminöses Produkt bildete, welches keine Tendenz zeigte, sich, wie die anderen, zu einer dichten, gummiartigen Masse zu vereinigen. In dieser Beziehung ähnelten diese letzteren den gewöhnlichen Proteosen, wie sie bei der peptischen Verdauung entstehen.

Niederschlag IV enthielt weder Albumin noch Heteroproteose. — Diese 4 Fraktionen wurden nun in folgender Weise weiter behandelt. Niederschlag I wurde in Wasser gelöst, die Lösung klar filtriert und, um sie auf ein kleineres Wasservolumen zu bringen, durch Sättigung mit Ammonsulfat gefällt. Der Niederschlag (I a) wurde sehr trocken abgesaugt, in 1000 *cc* Wasser gelöst und durch ein gleiches Volumen gesättigter Sulfatlösung gefällt. Dieser Niederschlag (I b) wurde trocken abgesaugt, in 1000 *cc* Wasser gelöst und gesättigte Sulfatlösung zugesetzt, bis die Ausscheidung begann. Dies erforderte 250 *cc* des gesättigten Sulfates, entsprechend einer $^1/_5$ Sättigung. Diese Sättigung wurde dann durch Zusatz von weiteren 250 *cc* Sulfatlösung auf $^1/_3$ gesteigert, der entstandene Niederschlag (I c) abfiltriert, in 25 *cc* Wasser gelöst und die Lösung 11 Tage lang gegen fliessendes Wasser dialysiert. Es schied sich hierdurch ein Globulinniederschlag aus, den man abfiltrierte und der gewaschen und getrocknet Präparat XII lieferte, im Gewichte von 5,74 *g*.

Das klare Filtrat von XII wurde auf einem Teller bei 50 ° eingedampft und, da es vermutlich sehr giftig war, genug Petroleumbenzin darüber gegossen, so dass die ganze Substanz davon bedeckt war und man dadurch vermied, dass sie beim Herauskratzen aus dem Teller herumspritzte. Die letztere Operation geschah ausserhalb des Laboratoriums, wobei man eine Glasplatte über den Teller legte, unter welcher die Kratzerei vor sich ging. Der Rückstand wurde dann in einen Kolben gebracht, das Benzin bei niederer Temperatur verdunstet und der Rückstand getrocknet. Er bildete Präparat XIII und wog 11,93 *g*. Das Filtrat von I b wurde durch Zusatz von 500 *cc* gesättigten Sulfates auf $^1/_2$-Sättigung gebracht und der gebildete Niederschlag (I d) abgesaugt.

Dieser, sowie der bald zu beschreibende Niederschlag I x c, wurden in etwas Wasser gelöst und die Lösung 11 Tage lang dialysiert. Ein geringer Globulinniederschlag, zugleich mit einer erheblichen Menge von unlöslichem Albuminate, das sich gebildet hatte, wurden abfiltriert und gaben Präparat XIV, das 1,35 *g* wog. Das klare Filtrat davon

wurde bei 50 ° eingedampft, in derselben Weise behandelt wie Präparat XIII und lieferte Präparat XV, das 23,89 *g* wog.

Das Filtrat von Niederschlag I d wurde mit Ammonsulfat gesättigt und lieferte Niederschlag I x b, der mit I x a vereinigt, trocken abgesaugt und in Wasser gelöst wurde. Man setzte eine gesättigte Ammonsulfatlösung hinzu, bis sich ein bedeutender Niederschlag I x c bildete. Dieser wurde in Wasser gelöst und, wie oben bemerkt, zu Niederschlag I d gesetzt. (Die Verfasser sehen dies jetzt selbst für einen Fehler an.)

Das Filtrat von dieser teilweisen Fällung durch die gesättigte Sulfatlösung wurde nun vollständig gesättigt, der entstandene Niederschlag (I e) in Wasser gelöst, die Lösung 17 Tage gegen fliessendes Wasser dialysiert, von einem ganz geringen Globulinniederschlage abfiltriert, die klare Lösung eingedampft und ebenso behandelt wie Präparat XIII. Das so erhaltene Produkt wog 8,75 *g* und bildete Präparat XVI.

Niederschlag II vom ursprünglichen Auszug wurde in Wasser gelöst, und seine Lösung so lange dialysiert, bis sie vom Sulfat nahezu befreit war. Es bildete sich eine Spur von unlöslicher Substanz, wovon man die Lösung abfiltrierte. Erhitzte man einen kleinen Teil dieser Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so erhielt man ein ganz geringes Koagulum und, nachdem dies abfiltriert war, beim Abkühlen einen erheblichen Niederschlag, der beim Erhitzen in Lösung ging und sich beim Abkühlen wieder einstellte, nach Art der Heteroproteosen.

Der Rest der Lösung wurde bei 50 ° eingedampft und hinterliess einen Rückstand im Gewichte von 8,73 *g*, der Präparat XVII bildete.

Niederschlag III wurde in Wasser gelöst und behufs Reduktion des Volumens durch Sättigung mit Ammonsulfat wieder gefällt. Letzterer Niederschlag wurde dann in einer möglichst geringen Wassermenge gelöst und diese Lösung 17 Tage dialysiert. Es schied sich eine ganz geringe Menge Substanz aus, die aber nicht den Anschein einer Heteroproteose hatte, da sie die Erhitzungsreaktion nicht lieferte. Sie hatte alle Eigenschaften eines Globulins und wurde beim Erhitzen koaguliert. Zu einer genaueren Untersuchung war die Substanzmenge zu gering. Die klare Lösung, aus welcher dies Globulin abgeschieden worden war, wurde bei 50 ° eingedampft und 2,35 *g* von Präparat XVIII erhalten.

Fällung IV wurde in Wasser gelöst und durch Giessen der Lösung in Alkohol zweimal gefällt. Dann löste man den Niederschlag in Wasser, dialysierte 9 Tage lang gegen Wasser und dann gegen Alkohol, bis

die gelöste Proteose gefällt war, worauf letztere mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dies gab Präparat XIX und wog 11 *g*. Dies Präparat enthielt kein koagulierbares Proteïn, noch irgendwelche heteroproteoseähnliche Substanz. Der proteosehaltige Teil dieses Präparates war sehr diffusibel und bei der Dialyse desselben gegen Wasser ging viel verloren.

Sämtliche Präparate wurden bei 110 ° getrocknet und mit folgenden Resultaten analysiert.

	XIII	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
	%	%	%	%	%	%
Kohlenstoff . . .	50,76	50,22	48,52	48,29	48,85	47,56
Wasserstoff . . .	6,87	6.85	6,59	6,60	6.64	6,15
Stickstoff	16,52	16.85	18.60	18,22	18,57	18,68
Schwefel	1,67	1,93	2,84	2,98	2,70	2,81
$(NH_4)_2 SO_4$ . . .	1,69	1.61	0,54	1.36	0,25	0,91
Asche	0,71	0,70	0,43	0.98	0,23	0,84

Diese Analysen, auf ammonsulfat- und aschenfreie Substanz berechnet und unter Abzug des Stickstoffs, Schwefels und Wasserstoffs des Sulfates ergaben folgende Zusammensetzung des organischen Teiles dieser Präparate:

	%	%	%	%	%	%
Kohlenstoff . . .	52,01	51,41	49,00	49,44	49,10	48,41
Wasserstoff . . .	7,02	7,00	6,65	6,76	6,68	6,26
Stickstoff	16,56	16,90	18,67	18,37	18,63	18,82
Schwefel	1,29	1,77	2,74	2,70	2,73	2,63
Sauerstoff	23,12	22,92	22.94	22,83	22,87	23,88

Von diesen 6 Präparaten XVI, XVII, XVIII und XIX bestand fast alles aus Proteose, während XIII und XV Mischungen von Albumin und Proteose darstellten. In diesen zwei letzteren Präparaten konzentriert sich das Hauptinteresse, denn sie enthielten nahezu die ganze giftige Substanz des Auszuges, während die anderen Präparate praktisch giftfrei waren. Für Kaninchen betrug die tötliche Minimal-

dose von XIII 0,0005 *mg* per Kilo, subkutan eingespritzt; die von XV ungefähr 0,001 *mg* per Kilo. Der Gehalt an koagulierbarem Albumin in diesen beiden Präparaten wurde in der Art bestimmt, dass man 0,3083 *g* von XIII und 0,407 *g* von XV in einer 5-prozentigen Kochsalzlösung auflöste und eine Stunde auf 95 ° erhitzte.

Von jedem wurde das Koagulum abfiltriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei 110 ° getrocknet. Das Koagulum von XIII wog 0,2178 *g* = 70,64 %; das von XV wog 0,1718 *g* = 46,48 %. Der Stickstoff wurde in diesen Koagulis nach Kjeldahl zu 15,8, beziehungsweise 16,0 % bestimmt, was mit dem Befunde bei den Präparaten VII, VIII und IX genau stimmt. Die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D = -28{,}85°$, beziehungsweise von XV — 30,2 °.

Das Verhältnis der verschiedenen Stickstoffformen in XIII wurde nach Hausmann's modifizierter Methode (Osborne and Harris: Journal of the American chemical Society 1903, **25**) in folgender Weise gefunden:

Sticktoff als Ammoniak	1,74 %.
Basischer Stickstoff	4,29 «
Aminostickstoff	10,42 «

Kein Präparat enthielt irgend welchen Phosphor.

Wenn wir die Zusammensetzung einer Mischung von koaguliertem Albumin (C 52,12; H 6,93; N 15,78 %) und dem Proteosepräparat XVI (C 49,0; H 6,65; N 18,67 %) berechnen, so bekommen wir für 70,64 % Albumin und für 29,36 % Proteose: C 51,21; H 6,85; N 16,63 (gefunden: C 52,01; H 7,02; N 16,56) und für eine Mischung von 46,48 % Albumin und 53,52 % Proteose: C 50,45; H 6,78; N 17,32; (gefunden C 51,41; H 7,00; N 16,90 %).

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass beide Präparate ausser der Proteïnsubstanz wenig andere Körper enthielten, und dass XIII zum mindesten 70,64 % von koagulierbarem Albumin und dass XV hiervon 46,48 % enthielt. Da keines der erhaltenen Präparate, wenn es albuminfrei war, giftige Eigenschaften aufwies, und da XIII, das viel mehr Albumin enthielt wie XV, entschieden giftiger war, so scheint es fast sicher zu sein, dass Rizin und Albumin eine und dieselbe Substanz sind. In welcher Beziehung dies giftige Albumin sich von den anderen ungiftigen Proteïnen unterscheidet, hierüber liefern die Analysen sowie die Prüfung der Präparate keinen Aufschluss.

Soweit obige Bestimmungen reichen, unterscheidet sich das Rizin bezüglich der Zusammensetzung, der Hitzekoagulation, der Farbenreaktionen, der Fällungsreaktionen, der spezifischen Drehung oder der Bindung seines Stickstoffes von den gewöhnlichen Proteïnen in keiner Weise.

Präparate, die nach den oben beschriebenen Trocknungsmethoden erhalten worden waren, lösen sich vollständig in Wasser oder »physiologischer Salzlösung« und bilden damit eine vollständig klare und farblose Lösung. Proben, die man mehrere Monate aufbewahrt hatte, zeigten keine Verminderung in ihrer physiologischen Wirksamkeit, wie das von mehreren Forschern inbezug auf das Rizin des Handels behauptet worden ist. Mit Rücksicht auf die äusserst geringe Rizinmenge, die erforderlich ist, um tiefe physiologische Wirkungen hervorzubringen, indem der Tod nach einer bedeutenden Frist eintritt, erscheint es den Verfassern wahrscheinlich, dass das Rizin wie ein Enzym wirkt. Ist diese Annahme richtig, die durch manche andere Eigenschaften des Rizins, zumal durch die Wirkung der Erhitzung, gestützt wird, so hätten wir einen Beweis für die Proteïnnatur der Enzyme.

Die interessanten physiologischen Versuche der Herren Verfasser wiederzugeben, müssen wir uns versagen, da dieses Thema in den Rahmen einer analytischen Zeitschrift nicht hineinpasst.

Nur einem Einwand müssen wir noch begegnen. Wenn auch kein Zweifel darüber besteht, dass die physiologisch aktive Substanz, die man Rizin nennt, mit dem in der Rizinusbohne vorhandenem koagulierbarem Albumin verknüpft ist, so kann man doch zweifeln, ob das Toxin und Agglutinin des Physiologen mit dem Proteïn identisch sind, oder ob es sich hier nur um sogenannte Verunreinigungsprodukte handelt, die mit dem Rizin gefällt werden.

Hiergegen muss bemerkt werden, dass das Rizin nicht in den frühesten (Globulin) Fraktionen erhalten wird, mit welchen bei fraktionierten Fällungen die Unreinigkeiten in der Regel niedergeschlagen werden. Die Fällungsgrenzen des Toxins und Agglutinins sind genau bestimmt und fallen zwischen $^1/_5$ und $^1/_3$ der vollständigen Sättigung mit Ammonsulfat und stimmen genau mit jenen des Albumins. Auch zeigen die geringsten noch toxisch wirkenden Verdünnungen des Rizins noch die Biuretreaktion. Alle Versuche, durch Verdauung mit Trypsin eine Trennung des Albumins von der physiologisch wirksamen Substanz herbeizuführen, schlugen fehl. Mit der Verdauung des Albumins sind auch die »Unreinigkeiten« verdaut und zeigen keine giftige Wirkung mehr.

Kritische Studien über die volumetrischen Wismutbestimmungen

Von

L. Moser.

In den folgenden Zeilen habe ich versucht, von den bisher vorgeschlagenen Verfahren, das Wismut auf volumetrischem Wege zu bestimmen, die wenigen brauchbaren herauszufinden. Da man keine gute elektrolytische Methode für die Bestimmung des Wismuts kennt, so wäre ein rasch ausführbares, maſsanalytisches Verfahren sehr am Platze; leider führt hier die Anwendung der präzisen Oxydimetrie oder Jodometrie nicht zum Ziele, da bei der Oxydation keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten werden. Im Laufe dieser Arbeit soll bei Besprechung einer auf dieser Eigenschaft basierenden Abhandlung hierauf noch zurückgekommen werden.

Es wäre sehr zu wünschen, wenn kritische, rein sachliche Untersuchungen über gewisse Gebietsteile der analytischen Chemie systematisch durchgeführt werden würden, um manche, besonders ältere, oft unbrauchbare oder ungenaue Verfahren auszuscheiden, die sich in den Lehrbüchern so oft noch an erster Stelle beschrieben finden, während sehr häufig eine neue, oft recht praktische Methode vom Verfasser in ein paar Worten abgetan wird, mit dem Hinweis auf die betreffende Originälliteratur. Das soll aber nicht etwa bedeuten, dass alle älteren Methoden wertlos seien, sondern ich wollte nur dadurch auf eine von mir gemachte Beobachtung hinweisen, die gewiss schon mancher der Herren Fachgenossen gemacht haben dürfte.

So könnte dann unter Ausscheidung des Überflüssigen der Wust der vorgeschlagenen Verfahren auf ein geringeres Maſs zurückgeführt werden, welches dann nur die besten und brauchbarsten Methoden enthielte.

Eine der ältesten volumetrischen Bestimmungen des Wismuts ist die als Chromat. Löwe[1]) hat diese Methode vorgeschlagen und Muir[2]) hat 1876 dieses Verfahren ausgearbeitet. Er verfährt in der Weise, dass er die Wismutsalzlösung mit Kaliummono- oder -bichromat in der Wärme versetzt und Tüpfelproben mit Silbernitrat ausführt. Eine schwache Rotfärbung, hervorgerufen durch einen Überschuss der CrO_4-Ionen zeigt das Ende der Reaktion an. Bei Anwendung eines so

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **67**, 464 (1856).

[2]) Journal of the chemical society (London) **24**, 465 (1877).

geringen Überschusses an Fällungsmittel ist in der, wenn auch schwach sauren Lösung, immer nach der Filtration noch Wismut nachweisbar, da das erhaltene Chromat sich in Säuren leicht löst. Die vom Verfasser angegebenen Analysenresultate zeigen auch grosse Differenzen (bis zu 2 % der angewendeten Wismutmenge). Ausserdem ist ein volumetrisches Verfahren, bei dem die Endreaktion durch Tüpfelproben erkannt wird, immer umständlich und auch ungenau.

In seinem Lehrbuche hat Mohr die Methode dahin modifiziert, dass er nicht die zugesetzte Chromatmenge misst, sondern das Chromation durch Zusatz von Ferrosulfat und Schwefelsäure im abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag bestimmt. Das unzersetzt gebliebene Ferrosulfat bestimmt er durch eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt. Hier wäre zu bemerken, dass das Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages bei Anwendung eines Papierfilters unverhältnismäfsig langsam vor sich geht; eine Beschleunigung dieser Operation kann man durch Verwendung eines weiten Asbeströhrchens (3 *cm* weit, 6 *cm* hoch) erzielen und die Filtration dann unter vermindertem Drucke vornehmen. Nach dem Waschen wird der Niederschlag samt dem Asbest in ein Becherglas abgespritzt, und wie früher beschrieben weiter behandelt.

Der Hauptnachteil bei diesem Verfahren ist wohl der, dass man womöglich ganz neutrale Wismutlösungen benutzen soll, wie solche in praxi niemals vorkommen, denn nur in diesem Falle kann die Fällung als vollständige bezeichnet werden. Meistens wird man schwach salpetersaure Lösungen vor sich haben; in diesem Falle ist das Filtrat immer wismuthaltig. Durch Behandlung mit Ammoniak erreicht man nichts, da dadurch der Niederschlag zum Teil in basisches Salz übergeht und daher weniger Chromsäure enthält. Ausserdem wird die Azidität der Flüssigkeit durch die Fällung noch erhöht, indem dabei freie Salpetersäure entsteht nach folgendem Schema:

$$2\ Bi''' + Cr_2O_7'' + 2\ H_2O \quad (BiO)_2Cr_2O_7 + 4\ H^{\cdot}$$

Die notwendige Folge dieser Löslichkeit des Bismutylbichromates in Salpetersäure ist die Unbrauchbarkeit der Methode in den meisten Fällen.

Rupp und Schaumann[1]) schlagen eine Modifikation dahin vor, dass sie an Stelle des Bichromates das Monochromat einführen. Um das umständliche Auswaschen des Niederschlages zu vermeiden,

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **32**, 362.

messen sie die Menge der zugesetzten Kaliummonochromatlösung und bestimmen den Überschuss derselben in einem aliquoten Teile auf jodometrischem Wege im Filtrate.

In diesem Falle schadet eine geringe Azidität nicht, ausserdem tritt hier durch die Reaktion keine Erhöhung der Konzentration der H-Ionen auf, indem nach der Gleichung:

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O$$

aus den CrO_4-Ionen die Cr_2O_7-Ionen gebildet werden.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens ergab sich, dass die Resultate sehr abhängig sind von der Konzentration der zur Verwendung gelangenden Lösungen. Wird ein bestimmter Grad der Verdünnung überschritten, so tritt die bei Wismutsalzen so leicht erfolgende Hydrolyse ein, und wir erhalten einen Niederschlag von basischem Wismutchromat und dafür im Filtrate ein plus an Chromsäure.

Bei Anwendung von folgenden Lösungen, einer

$^n/_2$-K_2CrO_4-Lösung

und einer $^n/_{10}$-$Bi(NO_3)_3$-Lösung

wurden folgende Werte erhalten:

No.	$^n/_{10}\,Bi(NO_3)_3$ *cc*	$^n/_2\,K_2CrO_4$ *cc*	Gefunden Bi *g*	Berechnet Bi *g*
1	25	10	0,1470	0,1670
2	25	15	0,1529	0,1670
3	25	15	0,1533	0,1670
4	25	25	0,1612	0,1670
5	25	50	0,1626	0,1670
6	25	50	0,1629	0,1670
7	25	70	0,1662	0,1670
8	25	70	0,1650	0,1670

Bei jedem Versuche wurden 25 *cc* Wismutlösung mit der entsprechenden Chromatmenge versetzt, auf 100 *cc* Flüssigkeit aufgefüllt, nach Absitzen des Niederschlages filtriert und in 50 *cc* des Filtrates der Überschuss an chromsaurem Kali durch Jodometrie bestimmt.

Mit zunehmendem Chromsäuregehalt resultieren Zahlen, welche schon dem wirklichen Wismutgehalte näher kommen.

In der Folge wurde eine $^n/_1$-Kaliumchromatlösung verwendet, diese entspricht annähernd der von den beiden Verfassern vorgeschlagenen Konzentration (7 %). Der Titer der Thiosulfatlösung war derart gewählt, dass

1 *cc* K_2CrO_4 . . . . . 8,1 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprach.

Es wurden wieder 25 *cc* Wismutlösung mit 50 *cc* Kaliumchromatlösung versetzt, durchgeschüttelt, auf 100 *cc* Flüssigkeit aufgefüllt, dann filtriert und in einem aliquoten Teile des Filtrates der Überschuss an CrO_4-Ionen bestimmt. Da hier die zur Anwendung kommenden aliquoten Teile, einerseits wegen des Missverhältnisses in der Konzentration der Lösungen, andererseits wegen des unbedingt nötigen grossen Überschusses an Fällungsmittel sehr klein gewählt werden müssen (10 *cc*), so sind hierdurch grosse Fehler unvermeidlich, da ja aufs Gesamtvolumen gerechnet werden muss, und sich also dieser Fehler verzehnfacht. Die gewonnenen Zahlen entsprachen zwar in einigen Fällen den theoretischen Werten ganz genau, häufig jedoch erhielt ich entweder zu hohe oder zu niedrige Resultate, deren Entstehen durch die erwähnte Fehlerquelle bedingt wird.

Ich änderte daher die Versuchsbedingungen etwas ab, indem ich eine $^n/_2$-Thiosulfatlösung einführte, dadurch konnten 20—30 *cc* des Filtrates zurücktitriert werden, und die Gefahr der Ablesungsfehler war, wenn auch nicht aufgehoben, so doch bedeutend verringert.

Ferner wurde mit derselben Pipette (20 *cc*) der Wirkungswert der Chromatlösung zur Thiosulfatlösung bestimmt, mit welcher dann im aliquoten Teil des Filtrates das CrO_4-Ion bestimmt wurde.

Es entsprach:

1 *cc* K_2CrO_4 . . . . . 2,02 *cc* $Na_2S_2O_3$
1 *cc* $Na_2S_2O_3$ . . . . . 0,0610 *g* J
3 J . . . . . 1 Bi.

No.	Bi-Lösung *cc*	$^n/_1$-K_2CrO_4 *cc*	$^n/_2$-$Na_2S_2O_3$ pro toto *cc*	Entspricht Bi *g*	Berechnet Bi *g*	Anmerkung
1	20	50	97,0	0,1335	0,1336	2 Minuten stehen gelassen in der Kälte, dann filtriert
2	20	50	97,0	0,1335	0,1336	
3	20	50	97,05	0,1320	0,1336	
4	20	70	137,40	0,1335	0,1336	
5	20	70	139,5	0,0634	0,1336	1 Stunde stehen gelassen, schwach erwärmt
6	20	50	98,42	0,0860	0,1336	

Die Beispiele 1—4 zeigen, dass es möglich ist, auf diese Weise zu richtigen Ergebnissen zu kommen, bei Nr. 5 hat die Hydrolyse schon derart eingewirkt, dass im Filtrat ein Überschuss an Chromsäure

vorhanden war, das gleiche ist der Fall bei Beispiel 6, wo schwach erwärmt wurde.

Das Verfahren erscheint immerhin unter den vorgeschlagenen Chromatmethoden noch als das am ehesten empfehlenswerte, da man einerseits schwach saure Wismutlösungen verwenden kann, und andererseits das lästige Auswaschen des Niederschlages wegfällt. Ein Nachteil ist der, dass man gezwungen ist, mit Maßflüssigkeiten verschiedener Normalität zu arbeiten, wodurch die oben erwähnten Fehlerquellen zutage treten.

Eine weitere volumetrische Bestimmung des Wismuts ist die von Buisson und Ferray[1]) vorgeschlagene Fällung als Jodat. Nach diesen Autoren soll man dabei normales Jodat von der Formel $Bi(JO_3)_3$ erhalten. Nach Neutralisation der sauren Wismutlösung mit Natriumkarbonat bis zum Entstehen eines Niederschlages wird dieser in Essigsäure gelöst und nun Jodsäure hinzugefügt. Schon durch einen qualitativen Versuch lässt sich der Nachweis erbringen, dass das Filtrat immer wismuthaltig ist, daher Essigsäure nicht in Anwendung kommen darf.

Im folgenden wurde die Methode in der Weise ausgeführt, dass die möglichst schwach salpetersaure Wismutnitratlösung in einem Messkolben mit der entsprechenden Menge Kaliumjodatlösung versetzt wurde, dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und in einem aliquoten Teil die Jodationen durch Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure mit Natriumthiosulfat bestimmt wurden. Das Filtrat zeigte sich in allen Fällen frei von Wismut.

Angewendet wurden folgende Lösungen:

$^n/_{10}$-KJO_3 1 *cc* KJO_3 . . . . 0,02713 *g* KJO_3 . . . 5,74 *cc* $Na_2S_2O_3$
$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$ 1 *cc* $Na_2S_2O_3$ . . 0,00372 *g* KJO_3 . . . 0,01324 *g* J
$^n/_{10}$-$Bi(NO_3)_3$

No.	Bi-Lösung *cc*	KJO_3 *cc*	$Na_2S_2O_3$ pro toto *cc*	Gefunden Bi *g*	Berechnet Bi *g*
1	25	30,0	54,16	0,1425	0,1700
2	25	32,0	63,6	0,1451	0,1700
3	25	34,0	74,0	0,1462	0,1700
4	25	30,0	54,69	0,1438	0,1700
5	25	30,0	56,20	0,1478	0,1700
6	25	30,0	59,38	0,1560	0,1700

[1]) Monit. scient. **3**, 900; diese Zeitschrift **13**, 61.

Die erhaltenen Zahlen fielen durchweg zu niedrig aus; es enthielt also das Filtrat mehr JO_3-Ionen, als der Formel des Niederschlages $Bi(JO_3)_3$ entsprechen sollte.

Es wurde auf präparativem Wege Wismutjodat unter Einhaltung der obigen Versuchsbedingungen dargestellt, längere Zeit mit Wasser und Alkohol gewaschen, dann bei 100—110° getrocknet. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

Einwage:	Gefunden für:		Berechnet für:	
	JO_3	Bi	JO_3	Bi
g	%	%	%	%
0,1267	61,3	36,20	60,81	36,24
0,1267	62,79	35,22		
0,1420	61,22	35,98		

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass wir ein basisches Wismutjodat vor uns haben, dem die Formel $Bi(OH)(JO_3)_2$ zukommt.

Die drei Bestimmungen zeigen unter einander nicht vollkommene Übereinstimmung, dieser Umstand dürfte auf das Auswaschen zurückzuführen sein; wäscht man zu lange, so wird die Basizität erhöht, wäscht man zu wenig aus, so befindet sich noch Kaliumjodat dem Niederschlage beigemengt.

Die hier gemachten Beobachtungen stehen im vollen Einklange mit jenen, die Rupp und Krauss über diesen Gegenstand gemacht haben, und welche in einer Arbeit über Metalltitrationen mittels Jodsäure [1]) niedergelegt sind.

Aus den angeführten Gründen ergibt sich, dass demnach dieses Verfahren zur Wismutbestimmung gänzlich unbrauchbar ist.

M. Kuhara [2]) fällt das Wismut als arsensaures Salz, $BiAsO_4 . {}^1/_2\,aq.$, durch eine titrierte Lösung von Natriumarseniat und bestimmt den Überschuss der Arsensäure mit Uranylazetatlösung. Die Endreaktion wird mit Hilfe von Tüpfelproben mit gelbem Blutlaugensalz erkannt. Die Fällung des Wismuts ist in diesem Falle eine vollkommene, gleichgiltig, ob die Flüssigkeit neutral oder salpetersauer ist. Leider mangelt es eben an einer entsprechend scharfen Bestimmung des überschüssigen Arseniats. Selbst die vom Verfasser angeführten Beleganalysen zeigen keinen genügenden Grad von Genauigkeit, obwohl er das Verfahren vollkommen empirisch ausgestaltete, indem er von einer gewogenen

[1]) Archiv d. Pharmazie **241**, 435 (1903).

[2]) Chem. News **41**, 153; diese Zeitschrift **20**, 559.

Menge reinen Wismuts ausging, dieses in Salpetersäure löste und mit der Arseniatlösung titrierte, welche ihrerseits wieder auf Uranlösung eingestellt worden war. Die Schwäche dieser Methode ist nur in dem äusserst mangelhaften Erkennen der Endreaktion zu suchen.

Bödeker[1]) hat zuerst vorgeschlagen, den Überschuss der Uranlösung durch Tüpfeln mit Kaliumferrocyanid zu bestimmen. Er hat bei Anwendung möglichst gleicher Arbeitsbedingungen gute Resultate erhalten.

Waitz[2]) kontrolierte das Verfahren und kam durchaus nicht zu solch' günstigen Ergebnissen. Die Kontrolversuche des Verfassers ergaben ebenfalls ganz ungenaue Zahlen.

In Anwendung kam: $^n/_5$-$(UrO_2)(NO_3)_2$-Lösung

$^n/_5$-Na_2HAsO_4-Lösung.

Die Konzentration dieser Lösungen entspricht ungefähr der von Bödeker vorgeschlagenen.

Die Tüpfelproben wurden auf einer glasierten Tonplatte in der üblichen Weise durchgeführt.

Das Gesamtvolumen der zu titrierenden Flüssigkeit betrug 100 *cc*; um die braune Färbung zu sehen, brauchte man bei Anwendung von:

Wasser	Essigsäure	$^n/_5$-Uran-Lösung
cc	*cc*	*cc*
80	5	0,5
70	30	0,4
50	50	0,6

Wurde nun unter Beibehaltung obiger Volumenverhältnisse statt reinen Wassers der Niederschlag von Uranylammoniumarseniat in der Flüssigkeit suspendiert, so bedurfte es eines viel grösseren Überschusses an Uranlösung, um die Färbung sichtbar zu machen, da der schleimige, gelblich grau gefärbte Niederschlag diese nicht so leicht hervortreten lässt. In diesem Falle wurden verbraucht:

Wasser	Essigsäure	$^n/_5$-Uran-Lösung
cc	*cc*	*cc*
80	5	0,7
70	30	0,6
50	50	0,8

---

[1]) Liebig's Annalen **117**, 198.

[2]) Diese Zeitschrift **10**, 179.

Dass das Auftreten der Färbung abhängig ist von der Menge der Essigsäure, Anwesenheit von Ammoniaksalzen und so weiter, hat übrigens schon Waitz[1]) ausführlich gezeigt.

Infolge des Mangels einer präzisen Endreaktion wurden bei zwei Versuchen, welche mit einer gestellten Wismutnitratlösung ausgeführt wurden, ganz unbrauchbare Resultate erhalten.

Ein anderer Vorschlag beruht auf der Fällung von Wismutsalzen durch Oxalsäure oder Oxalate. Auch hier war Muir[2]) der erste, welcher auf diese Anwendung der Oxalsäure hingewiesen hat.

Wenn man eine schwach salpetersaure Wismutlösung mit Oxalsäure in mäfsigem Überschuss versetzt, so entsteht, wie Souchay und Lenssen[3]) gezeigt haben, ein weisser, kristallinischer Niederschlag von normalem Wismutoxalat, dem die Formel $Bi_2\begin{pmatrix}COO\\|\\COO\end{pmatrix}_3 . 1\,aq.$ zukommt. Das auf solche Weise hergestellte Oxalat wird filtriert, gewaschen mit möglichst wenig Wasser, und die Oxalsäure des Niederschlages bestimmt. Der Autor des Verfahrens gibt an, zu niedrige Resultate erhalten zu haben. Es scheint wohl selbstverständlich, dass sich bei diesem Prozesse der Einfluss der Hydrolyse geltend machen muss und die Überführung in basisches Salz erfolgt.

Nun versuchte man die Verbindung vollkommen zum basischen Oxalat umzusetzen, indem man nach der Fällung durch Oxalsäure und Dekantation der überstehenden klaren Flüssigkeit, den Niederschlag mehrmals mit heissem Wasser auskochte, bis das Filtrat keine Oxalsäurereaktion mehr gab. Bei dieser Operation geht aber Wismut ins Filtrat, und zwar um so mehr, je mehr Salpetersäure die Lösung enthält. Ausserdem gelingt es bei grösseren Mengen von Wismutoxalat nur schwer, eine quantitative Überführung ins basische Salz zu erreichen.

Zu erwähnen wäre noch, dass Warwick und Kyle[4]) diese Methode als angeblich neue in jüngster Zeit veröffentlichten. Sie behaupten, im Gegensatze zu Muir, dass zweimaliges Auskochen des Niederschlages mit heissem Wasser genügend sei, um alles Wismut in

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Journal of the chemical society (London) **33**, 70 (1878).
[3]) Liebig's Annalen **105**, 245.
[4]) Eng. a. Min. Journ. 1901, April.

Form von basischem Salz zu erhalten. Diese Behauptung ist, wie durch Versuche bestätigt wurde, ganz unrichtig und hat auch H. Riederer[1]) die Unrichtigkeit derselben in jüngster Zeit nachgewiesen.

Später hat Muir gemeinsam mit Robbs[2]) eine Modifikation der Oxalatmethode vorgeschlagen, in welcher Form sie auch in den meisten Lehrbüchern angeführt erscheint. Wismutoxalat ist in einem grossen Überschuss des Fällungsmittels etwas löslich, setzt man nun viel Essigsäure hinzu, so fällt das Oxalat, wie M. A. v. Reis gezeigt hat, in Form eines Doppelsalzes heraus, dem die Formel $KBi\begin{pmatrix}COO\\|\\COO\end{pmatrix}_2 . 1\ aq.$ zukommt, vorausgesetzt, dass normales Kaliumoxalat als Fällungsmittel Verwendung fand.

Die Kontrolversuche des Verfassers ergaben, dass zur Fällung des Doppelsalzes nur Kaliumoxalat neben viel Essigsäure in Anwendung gebracht werden darf, nimmt man statt des Kalisalzes das Natrium- oder Ammonoxalat oder Oxalsäure, so ist im Filtrate trotz Überschuss an Essigsäure immer Wismut nachweisbar.

Benutzt wurden folgende Lösungen:

$^n/_{10}$-$KMnO_4$	1 *cc* . . .	0,005 385 *g* Bi
	1 *cc* . . .	1,023 *cc* $K_2C_2O_4$

Der Titer der Kaliumpermanganatlösung wurde mit Natriumoxalat (nach Sörensen) festgestellt und dann auf Wismut umgerechnet. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass 20 *cc* Wismutlösung mit einer gemessenen Menge Kaliumoxalat versetzt wurden, auf 100 *cc* mit Essigsäure aufgefüllt, nach Absetzen des Niederschlages filtriert und in 50 *cc* des Filtrates die Oxalationen durch Kaliumpermanganatlösung bestimmt wurden.

Der entstehende Niederschlag ist fein kristallinisch, setzt sich aber ganz gut ab; manchmal kam es vor, dass die ersten Anteile trüb durchs Filter gingen. Nach mehrmaligem Aufgiessen gelang es jedoch, vollkommen klare Filtrate zu erzielen, welche in allen Fällen mit Ausnahme von Nr. 6 frei von Wismut waren.

---

[1]) Journal of the american chemical Society **25**, 909 (1903).

[2]) Journal of the chemical Society **41**, 1 (1882).

No.	Bi-Lösung *cc*	K-Oxalat *cc*	$KMnO_4$ pro toto *cc*	Bi-Gehalt im Filtrate	Entspr. Bi *g*	Berechnet Bi *g*	Anmerkung
1	20	30	6,16	0	0,1245	0,1340	10′ in der Kälte stehen gelassen
2	20	30	5,44	0	0,1282	0,1340	»
3	20	30	5,76	0	0,1265	0,1340	die Bi-Lösung noch etwas angesäuert
4	20	30	5,50	0	0,1279	0,1340	
5	20	30	6,50	0	0,1225	0,1340	16 h in der Kälte stehen gelassen
6	20	30	18,00	Spur von Wismut	0,0606	0,1340	heiss gefällt
7	20	38	14,02	0	0.1242	0,1340	
8	20	40	16,54	0	0,1211	0.1340	
9	20	40	16,84	0	0,1184	0,1340	
10	20	40	17,62	0	0,1163	0,1340	schwach erwärmt
11	20	50	29,02	0	0,1073	0.1340	
12	20	50	33,70	0	0,1168	0,1340	

Die erhaltenen Resultate weisen darauf hin, dass auch in der Kälte, bei kurzer Berührung des Wismutoxalat-Doppelsalzes mit Wasser Hydrolyse eintritt und im Filtrate daher ein plus an Oxalsäure nachweisbar ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird erhöht durch Steigerung der Temperatur (Beispiel 6).

Mehrere Analysen eines auf präparativem Wege in der bezeichneten Weise dargestellten Salzes, das mit verdünnter Essigsäure, der einige Tropfen Alkohol zugesetzt waren, gewaschen wurde, bewiesen, dass wir es mit einem basischen Salze zu tun haben, dessen Zusammensetzung in hohem Grade abhängig ist von der Temperatur und der Konzentration der Lösungen.

Das Doppelsalz $\begin{matrix} COOK \\ | \\ COO \\ COO-Bi \\ | \\ COO \end{matrix}$ sollte theoretisch 41,55 % $\begin{matrix} COO- \\ | \\ COO- \\ Bi \end{matrix}$ 49,23 % **haben.**

Die Analyse zweier Salze ergab: $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}$ 32,90 % Bi 64,94
29,5 » 65,20

Die Oxalsäure wurde durch Lösen des Salzes in Salpetersäure (frei von salpetriger Säure) und Titration mit Permanganatlösung bestimmt, der Wismutgehalt durch Glühen, Auslaugen des Glühproduktes mit heissem Wasser und abermaliges Glühen.

Auch dieses Verfahren erscheint demnach bei näherer Betrachtung als nicht empfehlenswert und sind somit sämtliche Oxalatmethoden unbrauchbar, einerseits wegen der Löslichkeit, andererseits wegen des Einflusses der Hydrolyse.

Den Versuch, Wismutsalze in eine höhere Oxydationsstufe überzuführen, diese durch Zusatz eines überschüssigen, gemessenen Reduktionsmittels zu zersetzen und den Überschuss des letzteren mit einem Oxydans von bekanntem Gehalt zurückzutitrieren, hat C. Reichard[1]) unternommen. Nach diesem Autor soll man derart verfahren, dass man die Wismutsalzlösung mit überschüssiger Lauge versetzt, dann Chlorgas einleitet oder Chlorwasser hinzufügt; dadurch soll man sämtliches Wismut in Form von Wismutsäure erhalten. Letzteres Produkt zersetzt er in der Wärme durch zugesetzte arsenige Säure, welche in Natronlauge gelöst ist. Nach dem Filtrieren vom ausgeschiedenen Wismutoxydhydrat und Ansäuern mit Schwefelsäure wird der Überschuss der arsenigen Säure durch eine Permanganatlösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

Dieses Verfahren verspricht von vorn herein keine Aussicht auf Erfolg, schon deshalb nicht, weil wir kein sicheres Mittel haben, um quantitativ sämtliches dreiwertige Wismut in die fünfwertige Form überzuführen. Arbeitet man nach Reichard's Vorschlag, so hat man die heisse Wismutlösung mit überschüssiger Lauge zu versetzen und dann entweder Chlorgas einzuleiten oder Chlorwasser hinzuzufügen, dadurch soll man sämtliches Wismut als Wismutsäure erhalten. Der Verfasser spricht allgemein von Alkali, er sagt nicht, ob er Natron- oder Kalilauge in Anwendung gebracht hat; nach Deichler[2]) kann man die Wismutsäure nur in einer Lösung von Kalilauge erhalten; meine Beobachtungen ergaben die Richtigkeit dieser Erscheinung und vor kurzem wurde die Tatsache auch von Gutbier und Bünz[3]) bestätigt, dass derartige Oxydationsprodukte des Wismuts nur bei Gegenwart von Kalilauge durch Einleiten von Chlor entstehen können. Ferner hat auch die Konzentration der verwendeten Lauge einen gewissen Einfluss

---

[1]) Diese Zeitschrift **38**, 100 (1899).
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **20**, 80.
[3]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **48**, 162.

auf das resultierende Endprodukt; bedauerlicherweise gibt Reichard keinerlei Dichte der verwendeten Lauge an. Schliesslich ist auch noch die Angabe der Einwirkungsdauer des Oxydans von einiger Wichtigkeit. Die solcherart entstehenden Oxydationsprodukte sind ganz verschieden, man erhält dabei Körper von wechselndem Sauerstoffgehalt, eine Beobachtung, welche Deichler in der erwähnten Arbeit niedergelegt hat und welche durch einige Versuche des Verfassers bestätigt werden konnte.

1. Versuch.

5 *g* Wismutoxyd wurden mit konzentrierter Kalilauge (D = 1,35) in 10-fachem Überschuss versetzt, erwärmt und Chlorgas eingeleitet. Es entstand ein zuerst gelbbraun gefärbtes Produkt, das nach und nach dunkler braun wurde, welch letztere Färbung konstant blieb. Das Aussehen des Körpers wies auf das Wismuttetroxyd hin.

Eine Modifikation dieser Arbeitsweise wurde derart gemacht, dass in eine heisse überschüssige Hypochloritlauge (D = 1,35) langsam 5 *g* Wismutoxyd eingetragen wurden. Auch in diesem Falle wurde ein brauner, unhomogener Körper erhalten.

Beide Produkte wurden sehr lange mit heissem Wasser gewaschen, um sie vollständig von Chlor und Kalium zu befreien; trotzdem diese Operation längere Zeit fortgesetzt wurde, gelang es nicht, alkalifreie Waschwasser zu erhalten[1]); dann wurden die Körper über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet und schliesslich der eine von beiden analysiert. Das Wismut wurde bestimmt durch Lösen in Salpetersäure und Fällung als Phosphat, welche Form auch als Wägungsform Anwendung fand, der Sauerstoff wurde auf chlorometrischem Wege bestimmt und das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat titriert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Einwage:	Gefunden:	Entspricht:
g	*g*	%
0,1945	Bi : 0,1539	Bi_2O_3 : 89,60
0,5911	O : 0,0184	O : 3,11
0,2400	H_2O : 0,0077	H_2O : 3,20

[1]) Aus der eben erschienenen Abhandlung von Gutbier und Bünz (loc. cit.) entnehme ich, dass der Alkaligehalt auf Verunreinigung des Wismutoxydes durch Kaliumnitrat zurückzuführen sei, welches beim Glühen ins Nitrit übergeht und dann auf jodometrischem Wege nachgewiesen werden kann. Nachträglich stellte ich fest, dass auch mein Ausgangsprodukt diesen Fehler hatte.

Der erhaltene Körper ist jedenfalls kein einheitliches Produkt, er dürfte zum grössten Teile aus Bi_2O_4 bestehen, für welches folgende Zusammensetzung berechnet wurde:

Bi_2O_3:	96,7 %
O:	3,3 %

2. Versuch.

In diesem Falle wurde sehr konzentrierte Kalilauge (D = 1,45) verwendet, welche im 20-fachen Überschuss zugesetzt wurde, und das Chlor in die siedend heisse Flüssigkeit eingeleitet. Ein quantitatives Arbeiten ist bei Anwendung von so konzentrierter Lauge ausgeschlossen, da dabei immer Anteile durch das unvermeidliche Kochen und Einleiten des Gases verspritzt werden. Diesmal nahm der Niederschlag bald eine rote Färbung an, die schliesslich in ein Dunkelrot überging, dessen Intensität konstant blieb. Das Produkt wurde mit warmem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Einwage:	Gefunden:	Entspricht:
g	*g*	%
0,2151	Bi: 0,1490	Bi_2O_3: 78,44
0,4911	O: 0,0274	O: 5,60
0,2341	KCl: 0,0529	K_2O: 14,30
0,4040	H_2O: 0,0089	H_2O: 2,20

Auch dieser Körper ist kein einheitliches Produkt; für reine Wismutsäure wurde berechnet:

Bi_2O_3:	90,22 %
O:	6,20 %
H_2O:	3,50 %

Auffallend ist der hohe Kaliumgehalt; nach Deichler soll hier ein Salz der Wismutsäure entstehen von der Formel: $KBiO_3$ [1]). Maßgebend ist jedenfalls der Umstand, dass es auf diesem Wege nicht gelingt, sämtliches trivalente Wismut in die pentavalente Form überzuführen. Auch ist es unmöglich, quantitativ zu arbeiten, da, wie schon früher erwähnt, durch das Einleiten des Gases unbedingt Verluste eintreten. Dass es niemanden einfallen wird, bei Durchführung einer

[1]) Gutbier und Bünz bestreiten die Möglichkeit der Existenz einer derartigen Verbindung. Auffallend ist es immerhin, dass die Analysen Deichler's und die von mir ausgeführte zu einem ähnlichen Kaligehalte führen, obgleich die Versuchsbedingungen nicht genau dieselben waren.

maſsanalytischen Bestimmung, deren Hauptzweck doch ein rasches Arbeiten gegenüber der gravimetrischen Methode sein soll, zur raschen Vollendung der Reaktion ein Druckrohr zu verwenden, ist wohl selbstverständlich und dürfte dies auch Herr Reichard, obwohl er dessen Anwendung empfiehlt, nicht gebraucht haben. Leider werden vom Autor dieses Verfahrens nur zwei analytische Belege angeführt, aus denen man eigentlich nichts entnehmen kann, indem er nur sagt, dass in beiden Fällen zur Oxydation der überschüssigen arsenigen Säure dieselbe Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung verbraucht wurden. Das von C. Reichard angegebene Verfahren ist daher, sowohl vom theoretischen als vom praktischen Standpunkte aus, ganz unverwendbar. Die Gründe hierfür seien nochmals aufgezählt:

1. Ist es ganz unmöglich, durch Oxydation in alkalischer Lösung sämtliches Wismut in der pentavalenten Form zu erhalten.

2. Die Zusammensetzung des entstehenden Endproduktes hängt von der Konzentration der Lauge, der Temperatur, von der Dauer der Einwirkung des Oxydans und schliesslich von der in Arbeit genommenen Wismutmenge ab.

3. Es bedarf eines sehr grossen Überschusses und langer Einwirkungsdauer der arsenigen Säure, um die entstandene, höher oxydierte Wismutverbindung zu reduzieren.

Eine Methode von mehr allgemeiner Anwendbarkeit, welche schon von Mohr vorgeschlagen wurde, nämlich die Zersetzung des Sulfides durch überschüssiges Ferrisalz und Titration des gebildeten Ferrosalzes wurde von J. Hanus[1]) angegeben.

$$Bi_2S_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)_3 + 6\,FeSO_4 + S_3$$

Es wurde in der Weise vorgegangen, dass das Wismut durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Sulfid gefällt, dieses dann durch Glaswolle unter schwachem Saugen abfiltriert und mit ammonsulfathaltigem Wasser gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde dann samt dem Filter in ein Becherglas gebracht, mit 2—3 *g* Ferrisulfat versetzt und zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Schwefelsäure angesäuert, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und das entstandene Ferrosalz durch Permanganatlösung bestimmt. Der Schwefel schied sich bei dem Prozess in so feiner Verteilung ab, dass ein Absitzenlassen desselben innerhalb der für die Analyse in Betracht kommenden Zeit unmöglich war.

[1]) J. Hanus, Zeitschrift f. anorg. Chemie **17**, 111; diese Zeitschrift **38**, 48.

Angewendete Lösungen: 20 *cc* $Bi(NO_3)_3$ . . . 0,1353 *g* Bi
$^n/_{10}$ $KMnO_4$ . . 1 *cc* . . 0,005773 *g* Fe

No.	Bi-Lösung *cc*	Verbraucht $KMnO_4$ pro toto *cc*	Gefunden Bi *g*	Berechnet Bi *g*	Zeit des Kochens	Fehler in %
1	20	19,4	0,1394	0,1353	10′	+ 3.0
2	20	19,0	0,1365	0,1353	12′	+ 0,8
3	20	19,5	0,1401	0,1353	15′	+ 3,5
4	20	19,0	0,1365	0,1353	8′	+ 0,8
5	20	19,1	0,1373	0,1353	8′	+ 1,3
6	20	19,18	0,1378	0,1353	8′	+ 1,8
7	20	19,06	0,1369	0,1353	8	+ 1,2
8	20	19,0	0,1365	0,1353	8′	+ 0 8

In allen Fällen resultierte ein Mehrverbrauch an Permanganat, welcher durch die teilweise Oxydation des Schwefels bedingt wird. Da Hanus behauptet, dass der Schwefel durch die Chamäleonlösung nicht oxydiert werde, er aber eine verdünntere Permanganatlösung angewendet hatte, so wurden auch noch einige Beispiele mit einer derartigen Lösung ausgeführt, wobei aber wieder zu hohe Zahlen erhalten wurden.

Angewendete Lösungen: $^n/_{30}$ $KMnO_4$ . . 1 *cc* . . 0,00185 *g* Fe
$Bi(NO_3)_3$ . . 20 *cc* . . 0,1698 g Bi

No.	Bi-Lösung *cc*	Verbraucht $KMnO_4$ pro toto *cc*	Gefunden Bi *g*	Berechnet Bi *g*	Zeit des Kochens	Fehler in %
1	20	76,8	0,1765	0,1698	10′	+ 3,9
2	20	74,8	0,1719	0,1698	12′	+ 1,3
3	20	75,4	0,1733	0,1698	15′	+ 2,0
4	20	74,8	0,1719	0,1698	10′	+ 1,3
5	20	76,1	0,1751	0,1698	8′	+ 3,1

Auch die von Hanus angegebenen Analysenbeispiele zeigen alle einen positiven Fehler, der sich allerdings innerhalb der erlaubten Grenzen bewegt. [1])

[1]) Es sei hier erwähnt, dass dieses Verfahren von Hanus, welches auch für die Bestimmung des Bleies ausgearbeitet wurde, gute Resultate gibt. In diesem Falle dürfte eine Kompensation der Fehler auftreten, in dem die Umsetzung mit Ferrisulfat nicht vollständig verläuft (dunkle Färbung des Rückstandes) und so der durch Oxydation des Schwefels bedingte Mehrverbrauch an Permanganat aufgehoben wird. Die auf Blei bezüglichen Versuche hat Herr R. Augsten ausgeführt, wofür ihm hier der Dank ausgesprochen wird.

H. S. Riederer[1]) hat neuerdings eine Methode ausgearbeitet, welche darin besteht, dass die schwach salpetersaure Wismutlösung mit Ammoniumparamolybdat versetzt wird und der dadurch entstehende Niederschlag von Wismutammoniummolybdat, dem die Formel $BiNH_4(MoO_4)_2$ zukommt, nach dem Auswaschen in Schwefelsäure gelöst wird, die Molybdänsäure durch Zink in der saueren Lösung reduziert und aus der Anzahl der Kubikzentimeter der verbrauchten Permanganatlösung auf den Wismutgehalt geschlossen wird. Um gute Zahlen zu erhalten, soll der Wismuttiter der Chamäleonlösung empirisch bestimmt werden.

Die Reduktion bewirkt er mit Zuhilfenahme eines Reduktors. Nach den Angaben des Verfassers[2]) besteht derselbe aus einem zirka 60 *cm* langen Glasrohr von der lichten Weite eines gewöhnlichen Verbrennungsrohres, welches unten in eine Spitze ausgezogen wird, während das obere Ende mit einem Gummistopfen und aufgesetztem Trichter verschlossen wird. Das zur Verwendung gelangende Zink war geraspelt und vollkommen arsen- und eisenfrei, die Länge der Säule war 45 *cm*. Um zu verhindern, dass Zink mitgerissen werde, wurde in den unteren Teil des Reduktors eine dünne Schicht Glaswolle und etwas Filterasbest gebracht, so dass Karbide und Zinkstaub zurückgehalten wurden. Der Reduktor wurde auf einen Erlenmeyerkolben aufgesetzt, der dann auch als Titriergefäss Verwendung fand.

Bei der Benutzung des Reduktors zur Bestimmung der Molybdänsäure gibt Blair an, dass die Lösung das Zink immer vollständig bedecken müsse, damit ein Eintreten von Luftsauerstoff verhindert werde.

Trotz strenger Einhaltung dieser Vorschrift hatten die Resultate bei der Molybdänreduktion nicht den wünschenswerten Grad der Genauigkeit. Nach neueren Untersuchungen entsteht bei der Reduktion nicht das Oxyd Mo_2O_3, sondern ein etwas höheres, dem die Formel $Mo_{24}O_{37}$ zukommt.[3])

Die zur Verwendung kommende Wismutlösung, deren Gehalt auf gewichtsanalytischem Wege festgestellt worden war, enthielt in 10 *cc* 0,0849 *g* Bi.

---

[1]) Journal of the American chemical society 1903, S. 907.

[2]) Für die freundlichst zur Verfügung gestellten Daten sei Herrn Dr. H. S. Riederer auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[3]) Journal of the American chemical society 1903, S. 921.

Der Titer der Permanganatlösung, welcher mit Natriumoxalat nach Sörensen und mit reinem Eisen bestimmt wurde, betrug

$$1\ cc\ KMnO_4 \ldots 0{,}005773\ g\ Fe,$$

da nun nach den Gleichungen

$$7\ KMnO_4 \ldots 35\ Fe \ldots 12\ MoO_3 \ldots 6\ Bi$$

entsprechen, so ergab der berechnete Titer für Wismut

$$1\ cc\ KMnO_4 \ldots 0{,}003691\ g\ Bi.$$

Die Fällung geschah nach der Vorschrift aus ganz schwach saurer Lösung unter Zusatz der 3—4-fachen Menge Ammonmolybdatlösung und eines Indikators (Kongorot) in der Wärme. Um das überschüssige Fällungsmittel zu entfernen, wurde zweimal durch Dekantieren und einmal auf dem Filter mit ammonsulfathaltigem Wasser gewaschen. Die abfliessende Flüssigkeit ergab jedoch noch immer eine Molybdänreaktion, daher wurde das Waschen fortgesetzt, welche Operation recht langsam von statten geht. Dann wurde der Niederschlag in 30 *cc* 10-fach normaler Schwefelsäure gelöst und die warme Lösung durch den Reduktor fliessen gelassen. Es begann eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und die Flüssigkeit nahm die charakteristischen Farbentöne an. Es war jedoch nicht möglich, die Durchlaufszeit konstant zu erhalten, trotzdem die Versuchsbedingungen immer dieselben waren. Das Nachwaschen wurde mit zweimal je 50 *cc* ausgekochtem Wasser durchgeführt und dann die Lösung im Kolben direkt titriert.

No.	Bi-Lösung *cc*	Mo-Lösung *cc*	Verbraucht $KMnO_4$ *cc*	Gefunden Bi *g*	Berechnet Bi *g*	Durchlaufszeit	Fehler in %
1	10	20	21,9	0,0808	0,0849	4′	— 4,8
2	10	25	22,8	0,0842	0,0849	5′	— 0,8
3	10	30	22,5	0,0830	0,0849	6′	— 2,2
4	10	35	22,7	0,0837	0,0849	4′	— 1,4
5	10	30	22,3	0,0823	0,0849	5′	— 3,1
6	10	30	22,7	0,0837	0,0849	4′	— 1,4

In allen Fällen resultierte ein zu geringer Wismutgehalt.

Um die Wirkungsweise des Reduktors genau auszuproben, wurde eine Anzahl von Versuchen mit einer Molybdänlösung von bekanntem Gehalt ausgeführt, welche aus reinster Molybdänsäure durch Lösen in Ammoniak und Übersättigen der Lösung mit Schwefelsäure hergestellt worden war.

25 *cc* Molybdänlösung . . . 0,14 *g* MoO_3 [1]).

No.	Mo-Lösung *cc*	H_2SO_4 D = 1,84 *cc*	Verbraucht $KMnO_4$ *cc*	Gefunden MoO_3 *g*	Berechnet MoO_3 *g*	Durchlaufszeit	Fehler in %
1	25	10	26,3	0,1359	0,14	5′	— 2.9
2	25	10	26,7	0,1361	0,14	7′	— 2.7
3	25	10	26,6	0,1356	0,14	4′	— 3,1
4	25	10	25,4	0,1285	0,14	7′	— 8,0
5	10	10	9,4	0,0530	0,056	5′	— 5,4
6	10	10	9.5	0,0537	0,056	4′	— 4,1

Wurde die Reduktion mit Hilfe desselben Zinks (zirka 6 *g*) in einem Kolben mit Manometerrohr ausgeführt, so erhielt ich den tatsächlichen Molybdängehalt, im Mittel 0,1394 *g* MoO_3, wobei der Fehler den erlaubten Wert von 0,3 % betrug.

Bei Verwendung des Reduktors dürfte jedenfalls die Art des Zinks (Korngrösse, Oberfläche) eine grosse Rolle spielen, da sich sonst die Unsicherheiten in der Ausführung nicht erklären lassen.

Das Verfahren ist jedenfalls recht umständlich, indem man zum Fällen, Auswaschen, Lösen und Titrieren im Durchschnitt 2 h braucht. Besonders das Auswaschen ist eine recht langwierige Operation. Ausserdem muss die Permanganatlösung auf eine Wismutlösung von bekanntem Gehalt eingestellt werden, da sonst unrichtige Werte erhalten werden. Wegen ihrer Umständlichkeit dürfte sich die Methode kaum in der Praxis einbürgern, da man auf gewichtsanalytischem Wege gerade so schnell zum Ziele gelangt.

Zusammenfassung.

Für die Bestimmung des Wismuts auf maſsanalytischem Wege sind im Laufe der Zeit sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen eine grosse Anzahl ganz unbrauchbar sind. Als einziges empfehlenswertes Verfahren, welches hier in Frage kommt, wäre die Chromatmethode zu nennen, welche von Rupp und Schaumann dahin modifiziert wurde, dass an Stelle des Kaliumbichromats eine konzentrierte Lösung von Kaliummonochromat eingeführt wurde. Dadurch erreicht

[1]) Tatsächlich wurde eine bedeutend grössere Anzahl von Bestimmungen ausgeführt.

man einerseits eine vollkommene Unlöslichkeit des Niederschlages, andererseits wird die bei Wismutsalzen leicht eintretende Hydrolyse verhindert. Sie bestimmen nicht die Chromsäure des Niederschlages, sondern jene in einem aliquoten Teile des Filtrates. Da man mit konzentrierten Maſsflüssigkeiten zu arbeiten gezwungen ist, so müssen die Messgefässe genau kontrolliert werden, da andernfalls grosse Fehler unvermeidlich sind.

Die Fällung des Wismuts als Wismutammoniummolybdat und Bestimmung der Molybdänsäure im Niederschlage liefert, wenn die Titerstellung auf empirischem Wege vorgenommen wurde, auch gute Resultate, ist aber recht umständlich auszuführen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Wintersemester 1905/06 und teilweise im Sommersemester 1906 im Laboratorium für analytische Chemie an der K. K. Technischen Hochschule in Wien ausgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. G. Vortmann, sage ich auch an dieser Stelle für die Unterstützung und das der Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank.

Wien, im Juni 1906.

Über die Bestimmung des Gesamt-Schwefels in Ichthyolpräparaten mittels Natriumsuperoxyds.

Von

Dr. W. Hinterskirch.

(Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.)

Die stetig zunehmende Bedeutung der Ichthyolpräparate für medizinische Zwecke und der wachsende Umfang dieser Industrie hat es veranlasst, dass zur Zeit schon verschiedene minderwertige Produkte im Handel auftauchen, und es erscheint sonach erklärlich, dass die Fabrikanten dazu übergehen, ihre in den Verkehr gelangenden Erzeugnisse einer laufenden analytischen Kontrolle zu unterwerfen.

Die Grundlage derselben muss natürlich stets die Ermittlung des Gesamt-Schwefels bilden, da dieser Bestandteil für die Wertbemessung des Ichthyols von ausschlaggebender Bedeutung ist; aber leider stehen der regelmäſsigen Ausführung zahlreicher Schwefelbestimmungen eine

Reihe von Hindernissen entgegen, welche den meisten chemischen Laboratorien eine derartige Arbeit unmöglich machen werden.

Bekanntlich geschieht die Ermittlung des Gesamt-Schwefels in Ichthyolpräparaten wie in anderen organischen Substanzen ganz allgemein nach der Methode von Carius: 0,2—0,3 *g* der gut durchgemischten Substanz werden durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 300° C. im Bombenofen erhitzt, und die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat zur Wägung gebracht.

Nach diesem Verfahren habe auch ich zunächst den Gesamt-Schwefelgehalt in einer Reihe von Ichthyolpräparaten bestimmt, welche zum Teil von Cordes, Hermanni und Co. in Hamburg, zum Teil von Lüdy und Cie. in Burgdorf (Schweiz) stammten.

Hierbei stellte sich nun heraus, dass bei Anwendung von etwa 0,3 *g* Substanz, welche vielfach als Höchstgrenze der Einwage empfohlen wird, ein Erhitzen von mehreren Stunden auf 300° C. nicht immer genügte, um eine vollständige Oxydation der Substanz herbeizuführen, vielmehr waren die erhaltenen Werte häufig um 1,5—2 % zu niedrig. Zur Erlangung brauchbarer Zahlen musste daher in solchen Fällen das Erhitzen am anderen Tage, nachdem der im Rohr herrschende Überdruck durch Öffnen beseitigt und das Rohr von neuem zugeschmolzen worden war, noch mehrere Stunden fortgesetzt werden. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmafsregel durfte nur eine geringere Substanzmenge zur Analyse angewandt werden, um eine völlige Zersetzung zu erreichen. Die ungünstigsten Resultate wurden bei den Präparaten von Cordes, Hermanni und Co., deren Produkte sich durch einen besonders hohen Schwefelgehalt von 10 % oder mehr auszeichnen, erzielt, während die schwefelärmeren Erzeugnisse anderer Firmen in der angegebenen Zeit vollständig oxydiert werden konnten.

Zur Vermeidung aller dieser Hindernisse, ferner zur Ersparung von Zeit und Arbeit und zur Ausschaltung des bei vielen Chemikern unbeliebten und in zahlreichen Laboratorien gar nicht vorhandenen Schiessofens, erschien es mir wünschenswert, die Methode von Carius durch eine andere zu ersetzen. Es lag nahe, zu diesem Zwecke Versuche mit Natriumsuperoxyd anzustellen, das zum Aufschliessen anorganischer Stoffe bereits von Hempel[1]) und Clark[2]), zur Oxydation organischer

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **8**, 193; diese Zeitschrift **34**, 71.

[2]) Journal of the chemical society **63**, 1079; diese Zeitschrift **34** 593.

Schwefel- und Chlorverbindungen aber von Edinger[1]) empfohlen worden ist. Leider lässt sich das Edinger'sche Verfahren nur auf nicht flüchtige Substanzen anwenden, versagt aber bei dem Ichthyol, welches bereits bei verhältnismäfsig niederer Temperatur merkbare Verluste erleidet, und man musste daher versuchen, auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen.

In erster Linie erschien es unerlässlich, die in dem hohen Schwefelgehalte des Dresdner Leuchtgases begründete Fehlerquelle, auf welche bereits Beythien[2]) hingewiesen hat, und welche beim Arbeiten mit Natriumsuperoxyd noch weit mehr ins Gewicht fällt, auszuschalten. Ich arbeitete daher bei meinen sämtlichen Versuchen mit Spiritus und bediente mich des schon seit Jahren im hiesigen Amte mit Vorteil benutzten Barthel-Brenners »Pallad«, welcher bei 2-stündiger Brenndauer 300 *cc* denaturierten Spiritus im Werte von etwa 10 Pfennig verbraucht.

Zu meinen ersten Versuchen benutzte ich nur Natriumsuperoxyd in reinem Zustande, musste aber infolge der trotz vorsichtigen Erhitzens erfolgenden heftigen Explosionen von der Verwendung des unverdünnten Oxydationsmittels bald Abstand nehmen und Mischungen von Natriumsuperoxyd mit Kaliumkarbonat verwenden. Das letztere wurde hauptsächlich deswegen gewählt, weil bekanntlich Gemische von Natrium-Kaliumsalzen leichter schmelzen, als jedes dieser Salze für sich allein. Durch Schmelzen von Ichthyol mit einem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Kaliumkarbonat wurden in zahlreichen Fällen mit der Carius'schen Methode übereinstimmende Werte erhalten. Ebenso häufig aber traten erhebliche Verluste an Schwefel ein, und es erforderte zahlreiche Analysen, bis als Ursache dieser Erscheinung das Mischungsverhältnis und die Art des Erhitzens erkannt wurde.

Gibt man nämlich der Mischung zu viel Kaliumkarbonat hinzu, so findet keine momentane Oxydation statt, die Einwirkung des Natriumsuperoxydes auf das Ichthyol ist vielmehr eine so langsame, dass bereits die leichter flüchtigen Anteile des Ichthyols wegdestilliert sind, bevor das Superoxyd im Stande gewesen ist, den Schwefel zu binden. In solchen Fällen zeigte der Tiegeldeckel einen deutlichen Anflug von

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 362.

[2]) A. Beythien, Leuchtgas als analytische Fehlerquelle. Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1903, S. 497.

Reihe von Hindernissen entgegen, welche den meisten chemischen Laboratorien eine derartige Arbeit unmöglich machen werden.

Bekanntlich geschieht die Ermittlung des Gesamt-Schwefels in Ichthyolpräparaten wie in anderen organischen Substanzen ganz allgemein nach der Methode von Carius: 0,2—0,3 *g* der gut durchgemischten Substanz werden durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 300° C. im Bombenofen erhitzt, und die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat zur Wägung gebracht.

Nach diesem Verfahren habe auch ich zunächst den Gesamt-Schwefelgehalt in einer Reihe von Ichthyolpräparaten bestimmt, welche zum Teil von Cordes, Hermanni und Co. in Hamburg, zum Teil von Lüdy und Cie. in Burgdorf (Schweiz) stammten.

Hierbei stellte sich nun heraus, dass bei Anwendung von etwa 0,3 *g* Substanz, welche vielfach als Höchstgrenze der Einwage empfohlen wird, ein Erhitzen von mehreren Stunden auf 300° C. nicht immer genügte, um eine vollständige Oxydation der Substanz herbeizuführen, vielmehr waren die erhaltenen Werte häufig um 1,5—2 % zu niedrig. Zur Erlangung brauchbarer Zahlen musste daher in solchen Fällen das Erhitzen am anderen Tage, nachdem der im Rohr herrschende Überdruck durch Öffnen beseitigt und das Rohr von neuem zugeschmolzen worden war, noch mehrere Stunden fortgesetzt werden. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmafsregel durfte nur eine geringere Substanzmenge zur Analyse angewandt werden, um eine völlige Zersetzung zu erreichen. Die ungünstigsten Resultate wurden bei den Präparaten von Cordes, Hermanni und Co., deren Produkte sich durch einen besonders hohen Schwefelgehalt von 10 % oder mehr auszeichnen, erzielt, während die schwefelärmeren Erzeugnisse anderer Firmen in der angegebenen Zeit vollständig oxydiert werden konnten.

Zur Vermeidung aller dieser Hindernisse, ferner zur Ersparung von Zeit und Arbeit und zur Ausschaltung des bei vielen Chemikern unbeliebten und in zahlreichen Laboratorien gar nicht vorhandenen Schiessofens, erschien es mir wünschenswert, die Methode von Carius durch eine andere zu ersetzen. Es lag nahe, zu diesem Zwecke Versuche mit Natriumsuperoxyd anzustellen, das zum Aufschliessen anorganischer Stoffe bereits von Hempel[1]) und Clark[2]), zur Oxydation organischer

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **8**, 193; diese Zeitschrift **34**, 71.

[2]) Journal of the chemical society **63**, 1079; diese Zeitschrift **34** 593.

Schwefel- und Chlorverbindungen aber von Edinger[1]) empfohlen worden ist. Leider lässt sich das Edinger'sche Verfahren nur auf nicht flüchtige Substanzen anwenden, versagt aber bei dem Ichthyol, welches bereits bei verhältnismäfsig niederer Temperatur merkbare Verluste erleidet, und man musste daher versuchen, auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen.

In erster Linie erschien es unerlässlich, die in dem hohen Schwefelgehalte des Dresdner Leuchtgases begründete Fehlerquelle, auf welche bereits Beythien[2]) hingewiesen hat, und welche beim Arbeiten mit Natriumsuperoxyd noch weit mehr ins Gewicht fällt, auszuschalten. Ich arbeitete daher bei meinen sämtlichen Versuchen mit Spiritus und bediente mich des schon seit Jahren im hiesigen Amte mit Vorteil benutzten Barthel-Brenners »Pallad«, welcher bei 2-stündiger Brenndauer 300 *cc* denaturierten Spiritus im Werte von etwa 10 Pfennig verbraucht.

Zu meinen ersten Versuchen benutzte ich nur Natriumsuperoxyd in reinem Zustande, musste aber infolge der trotz vorsichtigen Erhitzens erfolgenden heftigen Explosionen von der Verwendung des unverdünnten Oxydationsmittels bald Abstand nehmen und Mischungen von Natriumsuperoxyd mit Kaliumkarbonat verwenden. Das letztere wurde hauptsächlich deswegen gewählt, weil bekanntlich Gemische von Natrium-Kaliumsalzen leichter schmelzen, als jedes dieser Salze für sich allein. Durch Schmelzen von Ichthyol mit einem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Kaliumkarbonat wurden in zahlreichen Fällen mit der Carius'schen Methode übereinstimmende Werte erhalten. Ebenso häufig aber traten erhebliche Verluste an Schwefel ein, und es erforderte zahlreiche Analysen, bis als Ursache dieser Erscheinung das Mischungsverhältnis und die Art des Erhitzens erkannt wurde.

Gibt man nämlich der Mischung zu viel Kaliumkarbonat hinzu, so findet keine momentane Oxydation statt, die Einwirkung des Natriumsuperoxydes auf das Ichthyol ist vielmehr eine so langsame, dass bereits die leichter flüchtigen Anteile des Ichthyols wegdestilliert sind, bevor das Superoxyd im Stande gewesen ist, den Schwefel zu binden. In solchen Fällen zeigte der Tiegeldeckel einen deutlichen Anflug von

---

[1]) Diese Zeitschrift 34, 362.

[2]) A. Beythien, Leuchtgas als analytische Fehlerquelle. Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1903, S. 497.

unzersetztem Ichthyol. Das Hauptaugenmerk war also darauf zu richten, zur Vermeidung dieser Destillation eine sofortige explosionsartige Oxydation herbeizuführen, dieselbe aber andererseits wieder in solchen Grenzen zu halten, dass keine Verluste durch Verspritzen oder Herausschleudern eintreten.

Nach mehreren mühsamen Versuchen glaube ich nunmehr folgende Arbeitsweise als allen Anforderungen entsprechend empfehlen zu können.

0,4—0,5 *g* der gut durchgerührten Substanz werden in einem Nickeltiegel von 4 *cm* Höhe und 4 *cm* Durchmesser abgewogen und hierzu, anfangs in kleinen Portionen, ein Gemisch von 4 bis höchstens 4,5 *g* frischem Natriumsuperoxyd und genau 3 *g* grob gepulvertem, trockenem Kaliumkarbonat hinzugefügt, wobei man die Substanz mit dem Salzgemisch mittels eines starken, unten rechtwinkelig umgebogenen Platindrahtes gehörig vermengt und darauf noch etwas Superoxyd und Karbonat schichtet. Bereits bei der Einwirkung der ersten Anteile der Mischung auf das Ichthyol bläht sich letzteres unter starker Erwärmung des Tiegelinhaltes auf, indem reichliche Mengen von Ammoniak entweichen, herrührend von dem im Ichthyol enthaltenen Ammoniumsulfat. Der Platindraht verbleibt im Tiegel und wird über den Tiegelrand umgebogen; der Deckel wird lose aufgelegt, damit die bei der Reaktion sich entwickelnden Gase entweichen können und ein Abschleudern des Deckels vermieden wird Nunmehr setzt man den Tiegel mittels einer durchlochten Asbestplatte in einer Entfernung von 12—15 *cm* über eine kleine, zirka 4 *cm* hohe Flamme einer Spirituslampe und erhitzt in diesem Abstand etwa 15—20 Minuten ganz schwach, bis die Masse im Tiegel fest geworden ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, senkt man die Asbestplatte rasch abwärts, bis die Spiritusflamme den Tiegelboden berührt. Nach kurzer Zeit beginnt die Einwirkung des Superoxydes auf die Substanz unter mäfsiger Verpuffung, welche gewöhnlich von einer Feuererscheinung begleitet ist. Bei dieser Reaktion entwickelt sich eine solche Wärmemenge, dass die vorher feste Masse, auch wenn die Spiritusflamme ausgelöscht oder unter dem Tiegel weggezogen wird, was überhaupt ratsam ist, vollständig in Fluss kommt. Sind die explosionsartigen Verpuffungen vorbei, so setzt man den Tiegel in einem Drahtdreieck in die Flamme eines Barthel-Brenners und erhitzt anfangs, um ein Spritzen der Schmelze zu vermeiden, nur wenig, später kräftig. Nach etwa $1^1/_2$—2 Stunden lässt man den Tiegel erkalten und führt ihn in eine Porzellanschale mit Wasser über. Zu der völlig gelösten Schmelze gibt man einen Überschuss an Bromwasser hinzu,

um etwa noch vorhandene Sulfidverbindungen in Sulfate überzuführen, und erwärmt noch $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei die wässerige alkalische Lösung infolge der Oxydation von teilweise gelöstem Nickeloxydul zu Nickeloxyd eine dunkelbraune Farbe annimmt. Nach beendeter Oxydation nimmt man den Tiegel nebst Platindraht aus der Porzellanschale und spült dieselben gründlich mit heissem Wasser ab. Von Bedeutung ist, dass das Bromwasser stets zugegeben wird, bevor der Tiegel aus der Lösung herausgenommen ist, da sonst leicht zu wenig Schwefel gefunden wird. Es liegt dies daran, dass noch vorhandene Alkalisulfide sich mit Nickelhydroxydul zu Alkalihydroxyd und Nickelsulfid umsetzen und letzteres beim Filtrieren als unlöslich auf dem Filter zurückbleibt.

Häufig läuft beim Auswaschen etwas fein verteiltes Nickeloxyd durch das Filter und wird dann beim Fällen der Schwefelsäure mit dem Baryumsulfat niedergerissen, wodurch die Werte oft 0,2 % zu hoch ausfallen. Um diesem Übelstand abzuhelfen, empfiehlt es sich, der alkalischen Lösung vor dem Filtrieren eine Messerspitze voll Magnesiumoxyd zuzugeben, wodurch völlig klare Filtrate erzielt werden.

Das Filtrat wird jetzt mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und vollständig, zum Schluss unter Umrühren mit einem Glasstab, zur Trockne eingedampft, um die immer vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Auch ist es von Vorteil, den Salzrückstand noch ein- oder zweimal mit konzentrierter Salzsäure zu befeuchten und wieder einzutrocknen. Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure fällt man die Schwefelsäure in der bekannten Weise mit Baryumchlorid aus.

Sämtliche Filtrate müssen klar und farblos aussehen, dies ist nur der Fall, wenn die oben angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten werden, während bei zu geringem Gehalt an Natriumsuperoxyd die Filtrate durch noch nicht völlig oxydiertes Ichthyol gelb gefärbt erscheinen.

Zum Filtrieren der Kieselsäure und besonders des Nickel- und Magnesiumoxydes bediente ich mich mit Erfolg langstieliger, enger Trichter.

Beleg-Analysen.

a) Durch Erhitzen mit Natriumsuperoxyd.

0,4961 *g* Substanz ergaben 0,3650 *g* $BaSO_4$ = 0,050125 *g* S = 10,10 % S.
0,4506 „ „ „ 0,3317 „ „ „ = 0,045553 „ „ = 10,11 „ „
0,4627 „ „ „ 0,3384 „ „ „ = 0,046472 „ „ = 10,04 „ „
0,4513 „ „ „ 0,3312 „ „ „ = 0,045484 „ „ = 10,08 „ „

b) Durch Erhitzen in der Bombe.

0,2129 *g* Substanz ergaben 0,1560 *g* $BaSO_4$ = 0,021423 *g* S = 10,06 % S.

Nachdem die Brauchbarkeit der Methode an den Fabrikaten von Cordes, Hermanni und Co. hinreichend erprobt worden war, stellte sich bei den Ichthyolpräparaten der Firma Lüdy und Cie. eine neue Schwierigkeit heraus, indem diese keine Explosion beim Erhitzen zeigten und die gewonnenen Werte stets um etwa 0,4 % niedriger als die mit der Bombe erhaltenen ausfielen. Meine Vermutung, dass der höhere Wassergehalt dieser Präparate, welcher etwa 10 % mehr als der von Cordes, Hermanni und Co gelieferten Produkte beträgt, den Eintritt der Reaktion verhindere, erwies sich als richtig. Nach zirka 2-stündigem Trocknen einer mit wenig Natriumsuperoxyd und Kaliumkarbonat vermischten Substanz erfolgte auch hier beim Erhitzen mit 4,5 *g* Natriumsuperoxyd und 3 *g* Kaliumkarbonat eine schwache Explosion, und die Resultate stimmten mit denen nach Carius recht befriedigend überein.

Beleg-Analysen.

a) Durch Erhitzen mit Natriumsuperoxyd.

0,4547 *g* Substanz ergaben 0,2070 *g* $BaSO_4$ = 0,028427 *g* S = 6,25 % S.
0,4367 „ „ „ 0,1992 „ „ „ = 0,027356 „ „ = 6,26 „ „

b) Durch Erhitzen in der Bombe.

0,2093 *g* Substanz ergaben 0,0950 *g* $BaSO_4$ = 0,013046 *g* S = 6,23 % S.

Dresden, im Juni 1906.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Zur quantitativen Bestimmung von Aluminium, Eisen, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel und Zinn bringt Seth E. Moody[1]) eine jodometrische Methode in Vorschlag. Diese beruht auf der vollständigen Hydrolyse der betreffenden Metallsulfate bei Gegenwart von Kaliumjodid und Kaliumjodat.

Wie Moody schon früher[2]) beim Aluminiumsulfat gezeigt hat, ist die Menge des ausgeschiedenen Jods ein Mafs für die Menge des vorhandenen Metalls.

Die Reaktion entspricht beim Ferrisulfat folgender Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,K_2SO_4 + 6\,J.$$

Beim Ferrosulfat wird das entstandene Ferrohydroxyd durch das Jodat zu Ferrihydroxyd oxydiert im Sinne folgender Gleichungen:

$$3\,FeSO_4 + 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O = 3\,Fe(OH)_2 + 3\,K_2SO_4 + 6\,J$$

$$\text{und } 6\,Fe(OH)_2 + KJO_3 + 3\,H_2O = 6\,Fe(OH)_3 + KJ.$$

In dem einen wie im anderen Falle werden äquivalente Mengen Jod frei gemacht, beim Ferrisulfat 3 Atome, beim Ferrosulfat 2 Atome Jod auf ein Atom Eisen.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich beim Ferrosulfat zum Beispiel derart, dass man 25 *cc* einer $^1/_{10}$-n-Ferrosulfatlösung in einer Voitflasche mit 15 *cc* des Jodid-Jodat-Gemischs (enthaltend 1 *g* KJ und 0,45 *g* KJO_3) versetzt und 30 Minuten im Wasserstoffstrom kocht, um das ausgeschiedene Jod in die Vorlage, eine Drexel'sche Flasche, überzutreiben, die Kaliumjodidlösung enthält (entsprechend 3 *g* KJ). Durch Titration mit einer $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfatlösung wird die Menge des ausgetriebenen Jods ermittelt. Ihr entspricht sowohl die Menge des Eisens als auch die der Säure.

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 121.

[2]) American Journal of Science (Sill.) **20**, 181.

Analoge Resultate werden beim Chromsulfat, dem Kobaltsulfat, Nickelsulfat und dem Doppelsalz des Stannichlorids und Kaliumchlorids erhalten. Allerdings dauert es bei den Kobalt- und Nickelsalzen längere Zeit bis vollständige Hydrolyse eingetreten ist: man kocht etwa 3—4 Stunden, ehe man die Reaktion als beendet ansehen darf.

Das Zinksulfat dagegen wird bei Gegenwart des Jodid-Jodatgemischs nicht vollständig hydrolysiert. Die Hydrolyse geht nur bis 80,13 %. Das gebildete basische Zinksulfat enthält 5 Zn auf 1 SO_4; es ist aber in seiner Zusammensetzung konstant, so dass man aus dem ermittelten Jodgehalt des Destillats den Zinkgehalt genau berechnen kann.

Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen in allen Fällen ausserordentlich gute Übereinstimmung.

Eine bildliche Darstellungsform der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze reziproker Salzpaare und der van t'Hoffschen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen gibt E. Jänecke[1]) an. Ich muss mich mit diesem Hinweis auf das Original begnügen.

Die Molekulargrössen einiger anorganischer Körper hat E. Beckmann[2]) bestimmt. Als Lösungsmittel benutzte er Brom, Chlor, Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid und Antimontrichlorid. Die Bestimmung geschah teils auf ebullioskopischem, teils auf kryoskopischem Wege.

Für die Bestimmungen in gefrierendem Brom, die sich an bereits früher[3]) veröffentlichte in siedendem Brom anschliessen, wurde ein Silberrührer benutzt.

Die Versuchsanordnung wich bei den Bestimmungen in flüssigem Chlor etwas von der üblichen ab.

Der für elektrische Heizung eingerichtete Siedeapparat trug einen Rückflusskühler, der von einem Weinhold-Dewar'schen Gefäss umgeben war. Gekühlt wurde mit einer Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure (— 50 bis — 60°); durch eine Kapillare, die durch einen Glashahn verschlossen werden konnte, wurde gasförmiges Chlor in das Siederrohr eingeleitet. Der ganze Apparat sass in einem Weinhold-Dewar'schen Gefäss, das mit Petroläther beschickt war. Dieser wurde durch Einblasen flüssiger Luft auf — 40° gehalten. Während des Ver-

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 132.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 96.
[3]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **46**, 861.

suchs wurde der Petroläther durch einen Luftstrom gut durchgemischt. Bei dem Siedepunkt des flüssigen Chlors — 33,6° konnte das Quecksilberthermometer noch verwendet werden. Eine Skala auf dem Siederohr ermöglichte die Bestimmung der vorhandenen Menge Chlor. Zur Umrechnung auf das Gewicht wurde die von Drugman und Ramsay[1]) ermittelte Zahl 1,5 benutzt.

Die ermittelten Konstanten sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

1. Siedepunktskonstanten.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Konstante aus Siedeversuchen	Konstante, berechnet nach Arrhenius-Beckmann $\frac{0.02\,T^2}{w}$
Brom	Br_2	—	52	—
Chlor	Cl_2	— 33,6°	17,1	16,5
Schwefelchlorür . .	S_2Cl_2	138—139°	50	—
Zinntetrachlorid . .	$SnCl_4$	114,5°	94,3	98,11
Arsentrichlorid . . .	$AsCl_3$	129,5—130°	72	70,86
Phosphortrichlorid . .	PCl_3	74.5—75°	46,6	47,18

2. Gefrierpunktskonstante.

			aus Gefrierversuchen	
Brom	Br_2	— 7.32	96,7	96,6

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen dem Aluminiumbromid in gefrierendem und siedendem Brom das Molekül Al_2Br_6. Schwefel löst sich in Brom zu S_2Br_2, in Chlor erst allmählich zu S_2Cl_2, zunächst zeigt er Moleküle S_8. Bei höherer Temperatur bildet sich SCl_2.

Bei der Bestimmung des Zinntetrajodids, des Antimontrijodids und Arsentrijodids auf ebullioskopischem Wege in Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid, Antimontrichlorid als Lösungsmittel wurden die von anderen Forschern auf kryoskopischem Wege erhaltenen Werte bestätigt.

---

[1]) Journal of the chemical Society 77, 1228.

In Zinntetrachlorid sowie Arsentrichlorid zeigt der Schwefel das Molekül S_8.

Gemeinsam mit W. Gabel hat E. Beckmann[1]) ferner die Molekulargrösse anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin ermittelt.

Obgleich das Chinolin für eine ziemliche Menge von Substanzen ein gutes Lösungsmittel ist, lassen sich doch nur wenige Salze zur Bestimmung ihrer Molekulargrösse heranziehen, da sie sich teilweise bei der hohen Siedetemperatur des Chinolins zersetzen, respektive verflüchtigen, oder aber mit dem Lösungsmittel reagieren. Die molekulare Siedepunktserhöhung des gereinigten Chinolins wurde zu 56,1° festgestellt.

Die Reinigung, das heisst die Entfernung der letzten Spuren Wasser aus dem sehr reinen »Chinolin Kahlbaum«, geschah nach einer der folgenden Methoden:

»1. 200 *g* Chinolin wurden mit 30 *g* gepulvertem Kaliumhydroxyd 3—4 Tage im geschlossenen Gefässe ins Dunkle gestellt. Darauf folgte Fraktionieren über aktiviertem Aluminium.

2. Das vorläufig fraktionierte Chinolin wurde in einem evakuierten Exsikkator bei Lichtabschluss 14 Tage über Phosphorpentoxyd gestellt und zum Gebrauch über aktiviertem Aluminium fraktioniert.«

Die verwendeten Chinolinproben gingen bei 754 *mm* Druck bei 232—233° vollständig über.

Benutzt wurde der von E. Beckmann[2]) für höhere Temperaturen eingerichtete, direkt heizbare Siedeapparat.

Untersucht wurden Zinkchlorid, -bromid, -jodid, Kadmiumchlorid, -bromid, -jodid, Kobaltchlorür, -bromür, Nickelchlorür und -bromür. Alle diese Salze zeigten normale Moleküle. Die beim Kupferchlorür gefundenen Zahlen lassen erkennen, dass bei grösserer Konzentration Assoziation zu Cu_2Cl_2 stattfindet.

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 236.

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **53**, 130; diese Zeitschrift **45**, 441 ff.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Die Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen hängt nach Bruhns[1]) ab von der Qualität des angewandten Präparates und dem Zustande der Reinheit, in welchem sich die zur Herstellung benutzten Gefässe, als Kolben, Vorratsflaschen, Büretten, Pipetten etc. befinden. Werden in dieser Hinsicht die Vorschriften, welche der Verfasser in seiner Arbeit gibt, genau befolgt, so sollen sich die Permanganatlösungen geraume Zeit hindurch, oft jahrelang, unverändert halten.

Zur Aufbewahrung von Titrationsflüssigkeiten hat Franz Resch[2]) eine Vorrichtung empfohlen, bei der als Neuerung im wesentlichen der die eintretende Luft reinigende Teil anzusehen ist.

Die Bürette hat an ihrem oberen Ende einen seitlichen Ansatz, der durch einen am Boden des Vorratsgefässes angebrachten Tubulus in dieses mündet und durch einen Hahn verschliessbar ist. Über das obere offene Ende der Bürette ist ein Kautschukschlauch gezogen, in dessen anderes Ende ein kurzes Glasrohr gesteckt ist. Die Vorratsflasche ist oben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Bohrung desselben steckt das eben erwähnte Glasröhrchen, in der anderen ein zweites, das seinerseits durch einen Kautschukschlauch mit dem Luftreinigungsapparat verbunden ist.

Lässt man nun aus dem Standgefäss Mafsflüssigkeit in die Bürette fliessen, so wird die verdrängte Luft in das Standgefäss zurückgedrängt. Lässt man aus der Bürette Flüssigkeit ausfliessen, so strömt Luft aus dem Standgefäss in die Bürette und in das Standgefäss tritt durch die Reinigungsvorrichtung Luft von aussen.

Diese Aussenluft soll von Kohlensäure befreit werden, was durch Kalilauge bewirkt wird, und wird dann durch Schwefelsäure getrocknet. Damit aber weder überflüssiger Weise die Aussenluft auf die Kalilauge oder letztere, beziehungsweise die Titerflüssigkeit, durch Abgabe von Wasserdampf auf die Schwefelsäure wirkt, ist der Reinigungsapparat beiderseits durch eine Schicht Paraffinöl abgeschlossen. Ebenso befindet

---

[1]) Zentralblatt d. Zuckerindustrie **14**, 968 (1906); durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 195.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **44**, 159.

sich eine solche zwischen dem mit Lauge und dem mit Schwefelsäure beschickten Teil.

Der Luftreiniger ist ein U-rohr mit oben erweiterten Schenkeln, das in seiner unteren Biegung Paraffinöl enthält. In den weiteren, der Aussenluft zugewandten Schenkel ist ein reagensglasartiges Rohr eingesetzt, welches hochprozentige Kalilauge und über dieser bis zur Mündung mit Lauge getränkte Glaswolle enthält. Der weitere Teil des zweiten Schenkels ist unten mit einer dünnen Schicht von Glaswolle beschickt, auf welche eine dickere von Chlorkalzium folgt; über dieser liegt Asbestwolle, auf welcher endlich eine Lage von mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Kieselgurstückchen ruht. Beide Schenkel des U-rohres sind mit einfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Jeder dieser Stopfen trägt ein dünneres, erst aufwärts, dann abwärts und dann wieder U-förmig gebogenes Röhrchen, welches in der Biegung Paraffinöl enthält. Das auf dem Schwefelsäureschenkel sitzende endet in diesem oben unter dem Stopfen und ist mit seinem äusseren Ende mit dem zum Standgefäss für die Mafsflüssigkeit führenden Gummischlauch verbunden. Das auf dem Kalischenkel sitzende Röhrchen ist aussen mit einem Wattebausch lose verstopft. Innen ragt es bis auf den Spiegel der Kalilauge in das unten geschlossene Rohr hinein und zwingt die Luft durch die mit Kali getränkte Glaswolle zu streichen.

Ein Gasolingebläse für chemische Laboratorien beschreibt P. N. Raikow [1]). Die vom Verfasser benutzte Anordnung ist folgende. Auf eine Flasche von zirka 10 *l* Inhalt passt ein mit zwei Durchbohrungen versehener Stopfen, in welchen — kurz unter diesem endigend — je ein Glasrohr sitzt. Das eine derselben wird mit dem Blasebalg verbunden, während das andere sich in zwei Arme gabelt, von welchen der eine an die Luftleitung der Gebläselampe anschliesst. Der andere ist durch einen Gummischlauch mit dem Gasolingefäss verbunden. Dieses ist ein etwa $^1/_2$ *l* fassendes, im wesentlichen zylindrisches Gefäss mit oben angebrachtem, seitlichem Stutzen und ist oben mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen. In diesem steckt ein auf- und abschiebbares Glasrohr, durch welches der von der zweiten Gabelung herkommende Luftstrom eintritt. Er beladet sich mit Gasolindämpfen und tritt durch den seitlichen Stutzen aus, von wo er durch einen Gummischlauch nach der Gebläselampe geführt wird. An der Lampe sind zwei

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 1022.

Hähne angebracht, so dass das Verhältnis der karburierten und der Gebläseluft beliebig reguliert werden kann. Der grössere, 10 *l* fassende Behälter dient nur als regulierende Vorrichtung und kann auch fortgelassen werden, in welchem Falle allerdings die Flamme weit unruhiger brennt. Auf die Arbeitsweise des Apparates ist die Stellung der bewegbaren Röhre in der Gaserzeugerflasche von grossem Einfluss, da von ihr die Menge des sich verflüchtigenden Gasolins abhängt. Befindet sich das Rohr über der Flüssigkeitsoberfläche, so findet dieser Vorgang nur an dieser statt; es muss also mit dem Sinken des Flüssigkeitsspiegels ein Nachschieben der Röhre Hand in Hand gehen. Da ferner zuerst die niedrig siedenden Anteile des Gasolins verdampfen, so wird, um auch die Bestandteile von höherem Siedepunkt zur Vergasung zu bringen, ein Eintauchen des Rohrs in geringere oder grössere Tiefe der Flüssigkeit notwendig. Man zieht demnach beim Gebrauch des Gebläses zunächst die Röhre hoch hinauf und schiebt sie sodann allmählich hinunter, in dem Mafse, als sich die Flamme verkleinert.

Weiterhin hat der Verfasser andere organische Flüssigkeiten auf ihre hier einschlägliche Verwendbarkeit hin geprüft. — Lampen-Petroleum erwies sich — selbst beim Einstellen der Gaserzeugungsflasche in ein siedendes Wasserbad — als vollständig unbrauchbar. Äthyl- und Methylalkohol lieferten erst beim Erwärmen nur eine kleine, nicht verwertbare Flamme; gleichzeitig destillierten von beiden Körpern Anteile in die zur Lampe führende Leitung über und wurden tropfenweise aus dem Brenner herausgeschleudert. Auch die Flamme des Benzols war nicht zufriedenstellend. Dagegen sind Petroläther und Azeton dem Gasolin gleichwertig zu erachten, während Äther alle drei übertrifft. Leider steht der Benutzung desselben der hohe Preis im Wege, wohingegen vielleicht der »Abfalläther«, dessen Reinigung nicht mehr lohnend ist, in Betracht kommen könnte. Desgleichen wurden gute Resultate bei der Prüfung von Gemischen, welche aus Äther-Alkohol, Äther-Alkohol-Wasser, Äther-Gasolin etc. bestanden, erzielt.

Schliesslich ist in der vorliegenden Arbeit noch einer Anwendung des Gasolingebläses als Äolipile zum Löten von Metallgegenständen gedacht. In diesem Falle ist das für die Luftregulierung bestimmte Gefäss fort zu lassen, die Gaserzeugerflasche aus Blech herzustellen und die ganze Vorrichtung auf dem verlängerten Brett des Blasebalgs zu montieren. Wenn auch die Äolipile in dieser Form nicht so handlich ist wie die gebräuchliche, so besitzt sie doch gewisse Vorzüge. In

dieser Hinsicht ist sowohl für die Gasolingebläselampe als auch für die Lötlampe zu erwähnen, dass sie sich von den vielen dochtlosen Spiritus-, Benzin- und Petroleumbrennern durch die leichte Regulierungsart der Richtung, Grösse und Temperatur der Flamme, ihre Sparsamkeit im Verbrauch an Material und die verringerte Explosionsgefahr auszeichnen.

Einen Apparat zur Arsenbestimmung in Erzen, Eisen und Stahl nach dem Ledebur'schen Verfahren gibt A. Kleine[1]) an. Die Mündung eines Destillationskolbens ist durch einen angeschmolzenen, trichterförmigen Aufsatz verschlossen, welcher sich im Innern des Gefässes in ein beinahe bis auf dessen Boden reichendes Glasrohr fortsetzt und zum Einfüllen der Reagenzien dient. In die Verjüngungsstelle passt mittels Schliffs ein mit einem langem Stiel versehener Glasstopfen, durch welchen die Trichterröhre nach Beschickung des Apparates zu verschliessen ist. Sodann wird die zum Nachfüllen notwendige Menge an Salzsäure in den Aufsatz gegossen und seiner Zeit zum Kolbeninhalt hinzugelassen, was ohne Besorgnis während des Kochens geschehen kann. Ersetzt man nun die Säure sogleich durch Wasser, so ist ein Entweichen von Dämpfen durch den Trichter hindurch aus dem Kolben vollständig ausgeschlossen. Zur Ableitung der Destillationsprodukte dient ein seitlich an den Kolben angesetztes Rohr, welches in das Kühlrohr eines senkrecht aufgestellten Kühlers mündet. Um auch diese Verbindungsstelle gänzlich abdichten zu können, besitzt der Kühlerhals eine becherartige, mit Wasser anzufüllende Erweiterung. Nach Beendigung der Analyse ist der Destillationsrückstand nach dem Verdünnen mit Wasser leicht durch das Gasableitungsrohr zu entfernen.

Der Verfasser behält sich vor, über den eben beschriebenen Apparat, welcher durch die Firma Ströhlein und Co., Düsseldorf, hergestellt wird, in einer für Schwefelbestimmungen verwendbaren Modifikation zu berichten.

Ein Exsikkator wird von C. Nalenz[2]) beschrieben. Seine Einrichtung verfolgt gleich ähnlichen den Zweck, bei aufgesetztem Deckel der atmosphärischen Luft den Zutritt zu der im Innern des Exsikkators eingeschlossenen und infolge der Abkühlung verdünnteren zu gestatten. Dieser Ausgleich wird durch einen als Hahn fungierenden und mit Griff versehenen Hohlstopfen vermittelt, welcher in den Knopf des Deckels in solcher Lage eingeschliffen ist, dass er nur wenig nach oben hervorragt.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 585.
[2]) Chemiker-Zeitung **30**, 696.

Wie die Figur 13 erkennen lässt, kann man bei geeigneter Stellung des mit seitlichen Bohrungen versehenen Hahnstopfens die äussere Luft eintreten lassen und, wenn der Druckausgleich stattgefunden hat, den Exsikkator von der Aussenluft abschliessen.

Fig. 13.

Einen neuen Bürettenglashahn, der sich leicht reinigen lässt und billiger als die üblichen Konstruktionen sein soll, hat die Firma Ströhlein und Co.[1]) in Düsseldorf beschrieben. Die Vorrichtung ist durch Figur 14 veranschaulicht.

Fig. 14.

Auf den unteren, geschlossenen Teil des Bürettenrohrs, welcher schräg abwärts gebogen ist und sich konisch verjüngt, passt mittels Schliffs eine mit einem Griff versehene Kappe. Sie ist an dem auf der Bürette sitzenden Teil mit einem kleinen, zum Ablassen der Flüssigkeit bestimmten Stutzen versehen, welcher mit einem in die Wandung des Bürettenrohrs gebohrten Loch korrespondiert. Durch Drehen der Kappe nach der Seite wird eine völlige oder teilweise Deckung der Stutzenmündung und eben genannten Öffnung erzielt, infolge deren eine grössere oder kleinere Menge von Flüssigkeit aus der Bürette auszulaufen vermag.

[1]) Chemiker-Zeitung 30, 272

Über ein Urometer wird von O. Mayer[1]) berichtet. Dieses zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Harnes dienende, etwa 16 *cm* lange Aräometer wird von Johannes Greiner, München, aus Normalglas angefertigt und trägt eine von 1,000—1,045 reichende, 6,2 *cm* lange Skala; auf dieser können noch 0,0005 Grade abgelesen werden, da der zwischen den einzelnen Teilstrichen liegende Raum 1,4 *mm* beträgt. Die Eichung der Skala bezieht sich auf eine Temperatur von 15° C. Aus diesem Grunde ist das Urometer im Schwimmkörper mit einem Thermometer ausgerüstet, welches eine Reduktionsskala für die zwischen 5 und 25° C. liegenden Temperaturen enthält.

Um den den Urin aufnehmenden Zylinder stets in eine genau senkrechte Stellung bringen zu können, schlägt der Verfssser vor, Adjustiertischchen anzuwenden oder den Zylinder in einen Cardani'schen Ring einzuhängen.

Ein Gärungssaccharometer haben Th. und R. Lohnstein[2]) im Anschluss an bekannte Formen dieses Apparates konstruiert.

Ein auf einem Fuss stehendes U-förmiges Rohr ist an dem einen, oben offenen Schenkel mit einer Einteilung versehen und endet mit seinem anderen, kürzeren Schenkel in eine Kugel. Diese Messröhre ist mit Glyzerin gefüllt. An die Kugel ist oben ein zweites U-förmiges Röhrchen angesetzt, welches in seiner Biegung bauchig erweitert ist und dessen zweiter Schenkel mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbar ist. In dieses zweite U-röhrchen bringt man die zu prüfende Substanz (mit Hefe versetzten Urin) und liest an dem eingeteilten Rohre die Menge der bei der Gärung entstehenden Kohlensäure ab.

Eine modifizierte Bunte'sche Gasbürette wird von Hans Schumacher[3]) angegeben. — Der auf der gewöhnlichen Bunte-schen Bürette sitzende Trichter ist zu einem kleinen zylindrischen Gefäss umgestaltet, welches durch einen Hahn abschliessbar ist und sich in einen über diesem angeschmolzenen Trichter fortsetzt. Mit Hilfe dieser Einrichtung kann die in obigem Behälter befindliche Flüssigkeit völlig abgesperrt und die Bürette ohne jede Gefahr kräftig umgeschüttelt werden. Um sie hierbei nicht jedesmal aus dem Stativ nehmen zu müssen, ist der sie tragende Arm drehbar eingerichtet. Die Bürette wird von den vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin hergestellt.

---

[1]) Pharm. Zeitung 1905, S. 1044; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 285.

[2]) Allgem. med. Zentralzeitung **75**, 406; durch Chemiker-Zeitung **80**, R. 196.

[3]) Chemiker-Zeitung **29**, 365.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Farbenreaktion des Narkotins gibt A. Wangerin[1]) an. Mischt man 0,01 *g* Narkotin mit 20 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 bis 2 Tropfen ein-prozentiger Rohrzuckerlösung und erhitzt dieses Gemisch kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbade, so färbt sich die grünlichgelbe Lösung erst gelb, dann braun, braunviolett und schliesslich intensiv blauviolett. Beim Stehen wird diese Färbung noch intensiver und bleibt mehrere Stunden unverändert bestehen.

Wendet man statt der Rohrzuckerlösung eine wässerige Furfurollösung an, so tritt nach dem Erwärmen zuletzt eine tief dunkelblaue Färbung auf, welche beim Stehen allmählich in Grün übergeht.

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Naphta und ihre Destillationsprodukte berichtet Alexander M. Nastukoff[2]).

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Naphta bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine gelbe bis gelblichbraune Verbindung, Formolit, deren Analyse 78,99 % Kohlenstoff, 7,39 % Wasserstoff, 10,95 %, Sauerstoff und 2,67 % Schwefel ergab. Sie ist amorph, schmilzt nicht und ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Formolit entsteht hauptsächlich mit den weniger flüchtigen Fraktionen, während Benzin bis zu einem Siedepunkt von 100° mit Formaldehyd nicht reagiert.

Diese Reaktion mit Formaldehyd bildet ein Mittel zur Charakterisierung von Rohnaphta oder ihren Destillationsprodukten, indem die Ausbeute an Formolit sehr verschieden ist, je nach der Herkunft der Naphta.

Die Ausführung geschieht in der Weise, dass man in einem Messzylinder 20—30 *cc* des Öles mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure mischt und 10—15 *cc* Formaldehydlösung hinzufügt. Man schüttelt gut durch, kühlt wenn nötig durch Einstellen in Wasser, verdünnt mit einer grossen Menge Wasser und giesst das Ganze in überschüssige Ammoniaklösung ein. Das feste Produkt wird abfiltriert und

---

[1]) Pharm. Zeitung **48**, 667; durch Chem. Zentralblatt **74**, II, 772.

[2]) J. Russ. Phys. Chem. Soc. **36**, 881; durch Journal of the chemical society **86**, 801.

erst mit Wasser, dann mit Benzin gewaschen. Man presst zwischen Filtrierpapier ab und trocknet an der Luft bis zu konstantem Gewicht.

Das Gewicht des erhaltenen Formolits, ausgedrückt in Prozenten des Gewichts des angewandten Öles, ist die »Formolitzahl«.

Da die gesättigten Kohlenwasserstoffe keinen Formolit bilden, so lässt sich durch diese Reaktion eine Trennung dieser von den ungesättigten, zyklischen Kohlenwasserstoffen bewerkstelligen.

Ferner kann diese Reaktion zur Prüfung der Reinheit der Kohlenwasserstoffe benutzt werden, sowie auch zur Darstellung neuer Kohlenwasserstoffe aus Naphtylenen und Terpenen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie und Extraktfabrikation gibt W. Appelius[1]) einen eingehenden Bericht, in dessen Verlauf er auch die verschiedenen zur Gerbmaterialanalyse vorgeschlagenen Methoden und Modifikationen bringt. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf diese ausführliche Zusammenstellung.

Zur Bestimmung der Weinsäure empfiehlt Hermann Ley[2]) die Abscheidung derselben durch essigsaures Zink als Zinktartrat. Vorversuche ergaben die Schwerlöslichkeit des letzteren in Wasser und Essigsäure, und die völlige Unlöslichkeit in einem Gemisch von gleichen Teilen Essigsäure und 90-prozentigem Weingeist.

Zur Bestimmung des reinen Weinsteins wurde dieser in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit einer 5-prozentigen wässerigen Zinkazetatlösung versetzt, kurze Zeit bis zur guten Abscheidung erhitzt und 100 bis 150 *cc* Weingeist, sowie 5 *cc* 50-prozentige Essigsäure, zugefügt. Man erhitzt ungefähr 10 Minuten im Wasserbade, sammelt nach dem Abkühlen den Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe auf einem quantitativen Filter und wäscht so lange mit Weingeist aus, bis einige ablaufende Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag im Platintiegel verascht und geglüht, zur Oxydation von etwa reduziertem Metall mit Salpetersäure behandelt, nochmals geglüht und schliesslich als Zinkoxyd gewogen.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **28**, 161.

[2]) Pharm. Zeitung 1904, S. 149; durch Pharm. Zentralhalle **45**, 660.

Die Bestimmung der Weinsäure im rohen Weinstein geschieht auf dieselbe Weise. Man neutralisiert jedoch die heisse Weinsteinlösung zunächst mit einer Kaliumkarbonatlösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indikator und verfährt dann wie oben angegeben. Nach Versuchen des Verfassers lässt sich diese Methode auch zur Bestimmung der Weinsäure im Wein benutzen, nachdem vorher der Weingerbstoff durch Ausschütteln mit Tierkohle entfernt worden ist.

Die Bestimmung des Hydroxylamins bespricht A. Leuba[1]).

Die Methode beruht auf der Reduktion des Eisenalauns durch Hydroxylamin in schwefelsaurer Lösung und Titration des gebildeten Eisenoxyduls mit Kaliumpermanganat nach der Gleichung

$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NH_2OH = 4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + N_2O + H_2O.$$

Da die Arbeitsweise verschieden angegeben wird, hat der Verfasser die Methode nachgeprüft und dabei gefunden, dass man einigermafsen brauchbare Resultate erhält, wenn man die Flüssigkeit bis eben vor den Kochpunkt erhitzt, ohne diesen selbst zu erreichen. Die Stärke der Schwefelsäure und das gebildete Stickoxydul ist auf die Bestimmung ohne Einfluss.

Trotzdem liefert die Methode nur ungenaue Zahlen, da einerseits der Endpunkt der Titration nicht scharf ist, andererseits Hydroxylamin schon direkt auf Kaliumpermanganat einwirkt, und sind daher die Bestimmungen mit Jod[2]) oder mit Fehling'scher Lösung vorzuziehen.

Über eine rasche Methode zur Bestimmung von Hydroxylamin in den Oximen und von Phenylhydrazin in den Hydrazonen und in den Osazonen berichtet Siro Grimaldi[3]).

Man behandelt die Oxime, Hydrazone oder Osazone in wässeriger Lösung in der Wärme mit Salzsäure, wobei sie ein oder mehrere Moleküle Wasser aufnehmen, je nach den in ihnen enthaltenen basischen Resten. Die entsprechenden Aldehyde oder Ketone neben dem entsprechenden Hydroxylamin, beziehungsweise Phenylhydrazin werden alsdann quantitativ zurückgebildet. Letztere verbinden sich mit der äquivalenten Menge Salzsäure zu Chlorhydraten, so dass aus der Abnahme der Gesamtazidität sich die in einem Oxim, Hydrazon etc. verhandene Hydroxylamin-, beziehungsweise Hydrazinmenge berechnen lässt.

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **9**, 246; durch Chem. Zentralblatt **75**, II, 729.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 597.
[3]) Staz. sperim. agrar. ital. **35**, 738; durch Chem. Zentralblatt **74**, I, 79.

Zur Ausführung der Bestimmung gibt man in einen Glaskolben zu der betreffenden Verbindung 100 *cc* einer eingestellten Salzsäure, erwärmt etwa eine Stunde im Wasserbade vorsichtig, so dass kein Verlust an Salzsäure eintritt, und scheidet den zurückgebildeten Aldehyd oder das Keton ab. Durch Titration mit einer sehr verdünnten, etwa $^1/_{100}$-Normal-Natronlauge bestimmt man die unverbrauchte Salzsäure zurück.

Statt Salzsäure liess sich in einigen Fällen auch Schwefelsäure anwenden.

Auf diese Weise mit verschiedenen Oximen, Hydrazonen und Osazonen ausgeführte Analysen ergaben mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Zucker, welche auf der Titration der bei Zuckerbestimmungen im Überschuss zugesetzten Kupferlösung beruht, schlagen Herm. Ley und Herm. Dichgans[1]) vor. Als geeignetes Mittel hierzu wurde das Ferridcyankalium erkannt, welches sich einerseits mit Kupfer in saurer Lösung quantitativ umsetzt, andererseits auch als Ferrisalz quantitativ mit Jodkalium reagiert.

Zur Ermittlung des Gehalts der Ferridcyankaliumlösung versetzt man letztere mit 10-prozentiger Jodkaliumlösung, säuert mit Salzsäure schwach an und titriert nach Zusatz von ziemlich viel Jodzinkstärkelösung das ausgeschiedene Jod sofort mit Natriumthiosulfatlösung. Die Zugabe eines Zinksalzes geschieht zur Vermeidung der Rückwirkung des Jods auf das Ferrosalz. 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0329 *g* $K_3 Fe Cy_6$.

Die Bestimmung des reinen Traubenzuckers, sowie des Zuckers im Harn und Wein, geschieht in der Weise, dass man nach der Reduktion die Flüssigkeit durch ein kleines Filter in ein geeichtes 250 *cc*-Kölbchen filtriert, mit heissem Wasser gut auswäscht und nach dem Erkalten Ferridcyankaliumlösung hinzufügt. Man säuert mit Salzsäure an und füllt bis zur Marke auf. Im Filtrat bestimmt man hierauf in der oben angegebenen Weise das überschüssige Ferridcyankalium.

---

[1]) Pharm. Zeitung **48**, 689; durch Chem. Zentralblatt **74**, II, 772. Vergl. hierzu diese Zeitschrift **37**, 22; **38**, 778 u. **39**, 473.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Über die organischen Säuren in Früchten und Fruchtsäften machen R. Kunz und F. Adam[1]) Mitteilungen. Nachdem bereits früher[2]) gezeigt worden war, dass in den Himbeeren hauptsächlich Zitronensäure vorhanden ist, und Äpfelsäure gar nicht, oder doch nur in nicht nachweisbaren Mengen, darin vorkommt, wird in vorliegender Arbeit ähnliches für andere Fruchtgattungen nachgewiesen. Die Prüfung erstreckte sich lediglich auf Äpfelsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

Die Fruchtsäfte oder Fruchtauszüge wurden annähernd mit Natronlauge neutralisiert und mit essigsaurem Blei gefällt. Die abgesaugten Bleiniederschläge wurden noch feucht in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat vom Schwefelblei neutralisierten die Verfasser mit Natronlauge, dampften es auf 25 *cc* ein und liessen nach Zusatz von Chlorammonium und Chlorkalzium über Nacht stehen. Ein nach dieser Zeit entstehender Niederschlag wird mikroskopisch auf die Gegenwart von weinsaurem Kalk geprüft, denn bei Gegenwart grösserer Mengen von Zitronensäure scheidet sich ein Teil derselben bereits in der Kälte als Kalksalz aus. Die Kristallbündel des zitronensauren Kalkes sind jedoch so charakteristisch, dass sie mit Kristallen des weinsauren Kalkes nicht verwechselt werden können.

Hierauf wird filtriert und in einem Kolben längere Zeit gekocht. Zitronensaurer Kalk scheidet sich hierbei ab, der, unter dem Mikroskop gesehen, Kristalldrusen, aus wetzsteinförmigen Einzelkristallen bestehend, erkennen lässt. Zur Prüfung auf Äpfelsäure wird abermals filtriert und das Filtrat mit der zehnfachen Menge Alkohol versetzt. Ein entstehender Niederschlag wird einige Stunden stehen gelassen, hierauf mittels der Saugpumpe abfiltriert, mit Alkohol gut gewaschen, durch Kochen mit 10 *cc* 10-prozentiger Sodalösung in einer Platinschale umgesetzt und nach dem Zufügen von 10 *cc* 10-prozentiger Natronlauge auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Den Abdampfrückstand erhitzt man zwei Stunden lang

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **44**, 243.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 374.

im Trockenschrank auf 120 bis 130° C., löst alsdann den Rückstand in Salzsäure und extrahiert die Lösung mit Äther.

Falls Äpfelsäure vorhanden war, so findet man nach dem Verdunsten des Äthers Fumarsäure vor, die sich von Zitronensäure durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet und nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser auf ihre Kristallform geprüft werden kann. Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Äpfelsäuremengen, so neutralisiert man das Filtrat vom Schwefelblei lieber mit Ätzbaryt, filtriert vom zitronensauren Baryt ab, dampft das Filtrat ein, versetzt mit der vierfachen Menge Alkohol und prüft einen entstehenden Niederschlag in gleicher Weise, wie oben den Kalkniederschlag, auf Äpfelsäure.

Zur Kontrolle wurden alle bei der Arbeit erhaltenen Niederschläge von zitronensaurem Kalk nochmals untersucht und äpfelsäurefrei befunden. Ferner konnten geringe Mengen Äpfelsäure, die man äpfelsäurefrei befundenen Fruchtsäften zugesetzt hatte, in allen Fällen deutlich nachgewiesen werden.

Das Ergebnis der Untersuchung ist in folgender Tabelle enthalten:

	Weinsäure	Zitronensäure	Äpfelsäure
Erdbeeren	0	vorhanden	0
Hollunderbeeren	0	„	0
Heidelbeeren	0	„	vorhanden
Preisselbeeren	0	„	0
Johannisbeeren	0	„	0
Stachelbeeren	0	„	vorhanden
Kirschen	0	0	„
Aprikosen	0	vorhanden	„
Pfirsiche	0	„	0
Pflaumen	0	0	vorhanden

R. Kayser[1]) gibt an, in zwei Himbeerrohsäften folgende Mengen der einzelnen organischen Säuren nach nicht näher beschriebener Methode aufgefunden zu haben. Je 100 *cc* enthielten:

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **12**, 155.

	I	II
Weinsäure	0,180 *g*	0,220 *g*
Zitronensäure	0,655 «	0,756 «
Äpfelsäure (als Differenz)	0,300 «	0,220 «
Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	0,045 «	0,060 «

Rohrzuckergehalt von Erbsenkonserven. Junge kleine Erbsen schmecken wesentlich süsser als weiter entwickelte reife. F. Schwarz und F. Riechen[1]) prüften, ob sich ein nachträglicher Rohrzuckerzusatz in grünen Konserveerbsen nachweisen lässt. Die warm bereiteten alkoholischen Auszüge aus den zerkleinerten Erbsen wurden durch wiederholtes Eindampfen, Wiederauflösen und Fällen mit Alkohol von Dextrin befreit und dann polarimetrisch untersucht. Es ergab sich, dass die Prozentgehalte der Erbsentrockensubstanz an Saccharose von 2,7 bis 30,5 % schwankten; die Wahrnehmung eines hohen Zuckergehaltes lässt also nicht ohne weiteres auf einen Zusatz schliessen.

Auch H. Frerichs und G. Rodenberg[2]) fanden Schwankungen des Rohrzuckergehaltes zwischen 2,5 und 28,4 % der Trockensubstanz, und zwar bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Korngrösse. Der Gehalt an Gesamtkohlehydraten bewegte sich hingegen in verhältnismäfsig engen Grenzen (50,2 und 55,9 %). Ein Vergleich der Brühe mit den Erbsen ergab, dass die von den Konserveerbsen eingeschlossene Flüssigkeit wesentlich zuckerreicher war als die in den Erbsen selbst enthaltene Flüssigkeit. Das scheint für einen erschwerten osmotischen Ausgleich des Zuckergehaltes zwischen Erbsen und Brühe zu sprechen. Hierdurch angeregt prüften die Verfasser, wie viel eines bei der Konservierung zugesetzten Zuckergehaltes nach mehrtägigem Stehen sich in der Brühe wiederfindet. Das Ergebnis war folgendes:

	I	II	III	
Erbsen ohne Zuckerzusatz	0,11	0,15	0,83 %	Zucker in der Brühe
Erbsen mit etwa 2 % Zucker versetzt . .	2,14	2,20	3,14 «	« « « «
Erbsen mit etwa 5 % Zucker versetzt . .	6,54	6,98	6,35 «	« « « «

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **7**, 550.

[2]) Archiv d. Pharmazie **248**, 675.

Ob derartige Verhältnisse auch bei längerer Aufbewahrung zutreffen, bleibt dahingestellt. In der Brühe von 7 Proben Konservenerbsen fanden die Verfasser 0,8 bis 1,9 % Zucker.

---

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Prüfung von Chloralhydrat macht Scholvien[1]) einige Bemerkungen. Der Verfasser weist darauf hin, dass die vom D. A. B. IV vorgeschriebene Prüfung des Chloralhydrates auf Chloralalkoholat (Entwicklung leicht entzündlicher Dämpfe beim Erhitzen mehrerer Kristalle) unbrauchbar ist. Den Schmelzpunkt des reinen Chloralhydrats gibt Scholvien zu 50 bis 51° an, den Schmelzpunkt, den das D. A. B. IV für das Präparat zu 58° angibt, hält er für falsch; auf Grund eingehender Untersuchungen hat er nachgewiesen, dass durch geringe Mengen von Chloralalkoholat der Schmelzpunkt des Chloralhydrates nicht beeinflusst wird, wohl aber durch kleine Unterschiede im Wassergehalt. Es gelang dem Verfasser durch Kristallisation mit weniger als der berechneten Wassermenge ein Präparat vom Schmelzpunkt 54 bis 57° herzustellen, das aber als Handelsware unbrauchbar war; er verlangt vom Arzneibuch, dass es wegen kleiner Unterschiede im Wassergehalt eine Schwankung von 49 und 53° im Schmelzpunkte zulasse.

Zur Wertbestimmung des ätherischen Senföles schlägt P. Röser[2]) folgendes Verfahren vor: 5 *cc* einer 1-prozentigen Lösung des ätherischen Senföls in Alkohol von 95 %, entsprechend 0,05 *g* Öl, versetzt man in einem Mafsgefäss mit 10 *cc* Ammoniak und Wasser; man fügt unter Umschwenken 10 *cc* einer $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung hinzu, füllt nach 24 Stunden auf 100 *cc* mit Wasser auf, filtriert 50 *cc* ab und titriert das überschüssige Silber nach dem Verfahren von Denigès mit $^1/_{10}$-Normal-Kaliumcyanid, indem man zu dem Filtrat 5 *cc* der Kaliumcyanidlösung gibt und den Überschuss des Cyanids mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung bei Gegenwart einer schwach ammoniakalischen Lösung von Jodkalium zurücktitriert. Von Senfpulver nimmt man 5 *g* auf 60 *cc* Wasser

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **42**, 469.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **15**, 361; durch Chem. Zentralblatt **78**, I, 1254.

und 15 *cc* Alkohol von 60%; nach zwei Stunden destilliert man ab und verfährt mit dem Destillate wie oben angegeben.

Über abführende Drogen. Über falsche Sennesblätter von Cassia montana berichtet D. M. Holmes[1]). Der Verfasser liefert von der Droge eine pharmakognostische Beschreibung, auf die ich hier nur hinweisen kann. H. G. Greenish[2]) hat die falschen Sennesblätter im ganzen und gepulverten Zustande mikroskopisch untersucht, aus der Untersuchung geht hervor, dass die Blätter auch im gepulverten Zustande leicht von echten Sennesblättern zu unterscheiden sind.

Zur Wertbestimmung von Frangula, Sagrada und Rhabarber schlägt E. Aweng[3]) folgende Methode vor: 10 *g* der grob gepulverten Droge mazeriert man mit 10 *cc* Ammoniak, 90 *cc* Wasser und 100 *cc* Alkohol von 95° in verschlossener Flasche unter öfterem Umschütteln drei Tage hindurch und filtriert. 150 *cc* des Filtrates (= 7,5 *g* Droge) dampft man auf dem Wasserbade zu einem dünnen Extrakt ein, nimmt mit Wasser wieder auf, säuert heiss auf dem Wasserbade mit Essigsäure schwach an, verdünnt mit Wasser auf 150 *cc* und lässt 12 Stunden stehen. Man filtriert nun die ausgeschiedenen, sekundären Körper ab und stellt 100 *cc* des Filtrates (= 5 *g* Droge) zur Bestimmung der leicht löslichen Glykoside bei Seite.

Die sekundären Körper wäscht man auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, bis es farblos abläuft, trocknet und zerreibt sie. Alsdann erschöpft man sie im Soxhlet'schen Apparate zuerst mit Benzol, dann mit Alkohol von 90%; die mit Benzol extrahierten Körper wirken abführend, sie bestehen wahrscheinlich grösstenteils aus Emodin und Chrysophansäure. Den alkoholischen Auszug mischt man mit dem doppelten Volumen Äther, wobei sich ein in Alkalien mit gelber Farbe löslicher Körper ausscheidet, der wahrscheinlich ein Spaltungsprodukt der Frangulasäure darstellt. Ein Körper, der vom Alkohol nicht aufgenommen wird, bleibt zurück, er löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe und ist wahrscheinlich das zweite Spaltungsprodukt der Frangulasäure. Die in Äther-Alkohol löslichen Körper entsprechen dem Pseudofrangulin, wohl mit etwas Pseudoëmodin, sie wirken ebenfalls abführend.

Die wässerige Lösung der primären Glykoside (100 *cc* = 5 *g* Droge) dampft man auf dem Wasserbade bis auf 15 *cc* ein und mischt mit

---

[1]) Pharm. Journal No. 1613, S. 646; durch Pharm. Zentralhalle **42**, 522.
[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 668.
[3]) Pharm. Zentralhalle **42**, 467.

85 *cc* Alkohol von 95 %; die abgeschiedene Frangulasäure filtriert man ab und nimmt sie auf dem Filter mit Wasser auf; das alkoholische Filtrat enthält das Doppelglykosid. Beide Lösungen dampft man auf dem Wasserbade ein und trocknet den Rückstand bei 100° so lange, bis er sich nach dem Erkalten zerreiben lässt, schliesslich wägt man ihn. Das Doppelglykosid, als Hauptvertreter der wirksamen Bestandteile, ist je nach seiner Menge für den Wert der Droge mafsgebend. Bei Sagrada ist es bisher noch nicht gelungen, ohne Spaltung des Glykosides den lästigen Bitterstoff zu entfernen; zur Darstellung des Doppelglykosides im Grossen eignet sich deshalb hauptsächlich die Frangularinde.

Tschirch[1]) teilt ein kolorimetrisches Verfahren zur Wertbestimmung des Rhabarberpulvers mit. Das Verfahren gründet sich auf den Gehalt der Rhabarberwurzel an freien Oxymethylanthrachinonen und auf die Überlegung, dass die gleichzeitig vorhandenen Anthraglykoside sich durch Schwefelsäure leicht spalten lassen. Die Oxymethylanthrachinone kann man mittels Äthers quantitativ ausschütteln, sie gehen aus dieser Lösung mit kirschroter Farbe und quantitativ in kalihaltiges Wasser über. Bei allen guten Rhabarbersorten ist die Farbe rein rot, bei weniger guten gelblichrot. Als Vergleichsflüssigkeit benutzt man eine wässerige Aloë-Emodinlösung, der man eine Spur Kalilauge zugesetzt hat.

Zur Ausführung der Methode verfährt man in folgender Weise: 0,5 *g* des fein gepulverten Rhabarbers kocht man mit 50 *cc* Schwefelsäure von 5 % eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten schüttelt man die unfiltrierte Flüssigkeit mit 50 *cc* Äther aus und trennt den Äther ab. Diese Behandlung wird so lange mit je 50 *cc* Äther fortgesetzt, bis er farblos abläuft und verdünnte Kalilauge ihn nicht mehr rot färbt; die wässerige Flüssigkeit befreit man dann vom Äther, kocht nochmals eine Viertelstunde am Rückflusskühler und erschöpft wiederum mit je 50 *cc* Äther. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man mit wässeriger Kalilauge von 5 % so lange aus, als sich die Lauge noch rot färbt. Die vereinigten alkalischen Lösungen bringt man auf 500 *cc* und verdünnt 100 *cc* dieser Lösung auf ein Liter. Verdünnt man von dieser letzteren Lösung 350 *cc* zu einem Liter, so soll die Flüssigkeit. in dem Literkolben auf weissem Papier betrachtet, noch deutlich kirschrot gefärbt sein und mindestens die gleiche Farbenintensität besitzen wie eine Aloë-Emodinlösung 1 : 1 000 000.

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **45**, 496.

Nach dem eben besprochenen Verfahren von Tschirch bestimmte Christofoletti[2]) den Gehalt folgender Abführdrogen an Oxymethylanthrachinonen:

Cortex Rhamni Frangulae, nicht gepulvert: 4,5 bis 5 %; fein gepulvert 5 %. Die alkalischen Lösungen waren rein kirschrot.

Cortex Rhamni Purshianae, nicht gepulvert: 1,4 bis 2 %; fein gepulvert 1,6 %. Die alkalischen Lösungen waren rötlichgelb.

Fructus Rhamni catharticae . . .	0,76 %
Folia Sennae Alexandrinae	1,0 „
„ „ Tinnevelly	1,2 „
Folliculi Sennae	1,33 „

Die alkalischen Lösungen zeigten rötliche Farbe mit einem Stich ins grünliche; versetzt man sie aber mit einem Stückchen Ätzkali oder 10 *cc* Ammoniakflüssigkeit von 10 % und lässt 12 Stunden stehen, so resultieren schön rote Lösungen.

Die Aloë enthält nur ein freies Oxymethylanthrachinon, das Aloë-Emodin, weshalb der Verfasser die Methode abänderte; namentlich muss man, um die Überführung von Aloïn in Emodin zu verhindern, ein Erwärmen vermeiden. Die Ausführung der Versuche geschieht in folgender Weise: man löst 5 *g* Aloë in 50 *cc* Weingeist von 30 % in der Kälte, schüttelt diese Lösung so lange mit Benzol aus, als dieses noch gefärbt erscheint, und erschöpft dann die abgesonderte Benzolschicht durch Ausschütteln mit Ammoniakflüssigkeit von 10 %, bis diese sich nicht mehr färbt. Die vereinigten Ammoniakausschüttelungen füllt man mit Wasser zu einem Liter auf und vergleicht sie unter den oben ausführlich besprochenen Bedingungen mit der Normal-Emodinlösung. Um eine rein rote Farbe zu erhalten, muss man auch hier die verdünnten Lösungen mit 10 *cc* Ammonikflüssigkeit versetzen.

Der Verfasser erhielt für die unten genannten nach diesem Verfahren geprüften Aloësorten folgende Werte:

Aloë Cucida Cap. hart	0,08 %
Aloë Cucida Cap. weich	0,2 „
Uganda-Aloë (Cap-Aloë, neues Verfahren) . . .	0,5 „
Barbados-Aloë	1,0 „
Barbados-Aloë (neues Verfahren)	0,33 „
Curaçao-Aloë	0,8 „

---

[2]) Pharm. Zentralhalle **45**, 725.

Über einige Aloëreaktionen macht Ed. Hirschsohn[1]) Mitteilungen. Der Verfasser hat 13 Aloësorten zu seinen Versuchen herangezogen: von den Aloëproben stellte Hirschsohn wässerige Lösungen von 1 Teil Aloë zu 1000 Teilen Wasser her und führte mit diesen Flüssigkeiten seine Versuche aus, deren Resultat sich folgendermafsen zusammenfassen lässt:

1. Als allen untersuchten Aloësorten gemeinsame Reaktion kann folgende dienen; 10 *cc* Aloëlösung (1:1000) versetzt mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung (1:10) und einem Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, geben beim Aufkochen eine intensive Himbeerfarbe.

2. Die Gegenwart von Weingeist verhindert bei manchen Sorten die erwähnte Reaktion; ebenso ist die Gegenwart von anorganischen Säuren und Alkalien schädlich; kleinere Mengen von Essigsäure sind ohne Einfluss.

3. 10 *cc* Aloëlösung, mit einem Tropfen Kupfersulfat und einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung (1:15) versetzt, geben entweder eine bräunliche oder eine himbeerrote Färbung, kocht man die Mischung, so bildet sich meist ein Niederschlag, und die abfiltrierte Flüssigkeit zeigt entweder eine gelbliche oder eine rosa Färbung. Die rosa Färbung zeigen Curaçao-, Barbados-, Zanzibar- und Natal-Aloë.

4. Curaçao- und Barbados-Aloë geben in ihren Lösungen, wenn an Stelle von Ferridcyankaliumlösung eine Lösung von Rhodankalium (1:15) oder eine von Nitroprussidnatrium (1:15) genommen wird, bei Gegenwart von Kupfersulfat schon bei Zimmertemperatur, aber noch intensiver beim Kochen, eine himberrote Färbung.

5. Curaçao- und Barbados-Aloë geben beim Kochen mit Kupfersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd eine mehr oder weniger intensive rote Färbung; eine weniger intensive erhält man mit Rhodankalium, Ferridcyankalium und Nitroprussidnatrium.

6. Borax gibt beim Kochen mit Lösungen der Natal-Aloë eine rote Färbung.

7. Wässerige Aloëlösungen, die mehrere Monate alt sind, geben mit den genannten Reagenzien entweder keine oder nur schwache oder ganz abweichende Reaktionen, und alte Aloëlösungen zeigen fast keine Bitterkeit.

8. Aloëtinktur, dem Sonnenlichte ausgesetzt, gibt nach einiger Zeit die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und Kupfersulfat nicht mehr, und es wäre richtiger, Aloëpräparate vor Licht geschützt aufzubewahren.

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **42**, 63.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Harnuntersuchung. Die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn hat O. Folin [1]) einer genauen Prüfung unterzogen und ist dabei zu folgenden Vorschriften gelangt. Zur Bestimmung der anorganischen Sulfate werden in einem Erlenmeyerkolben von 200—250 *cc* 100 *cc* Wasser, 10 *cc* verdünnte Salzsäure (1 : 4) und 25 *cc* Harn ohne Schütteln und Umrühren während einer Stunde tropfenweise mit 10 *cc* 5-prozentiger Baryumchloridlösung versetzt, nach einer Stunde oder später wird durch einen Gooch-Tigel filtriert. Der Niederschlag wird mit etwa 250 *cc* kalten Wassers gewaschen, getrocknet und dann vorsichtig etwa 10 Minuten geglüht. Zur Bestimmung der Gesamtschwefelsäure werden 25 *cc* Urin mit 20 *cc* verdünnter Salzsäure (1 : 4) oder 50 Urin und 4 *cc* konzentrierte Salzsäure während 20—30 Minuten mäfsig gekocht, der Kolben gekühlt, die Flüssigkeit mit kaltem Wasser auf 150 *cc* aufgefüllt und zu der kalten Lösung 10 *cc* 5-prozentiger Baryumchloridlösung ohne Umschütteln zugefügt. Die Bestimmung kann auch in der Wärme ausgeführt werden. Will man die Ätherschwefelsäuren nicht durch Differenz bestimmen, so werden 125 *cc* Harn mit 75 *cc* Wasser und 30 *cc* verdünnter Salzsäure (1 : 4) versetzt und in der Kälte mit 20 *cc* 5-prozentiger Baryumchloridlösung gefällt. Nach einstündigem Stehen wird durch ein trockenes Filter filtriert und vom Filtrat 125 *cc* wenigstens 30 Minuten gelinde gekocht, erkalten gelassen und, wie oben angegeben, filtriert. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels werden 25 *cc* Harn in einem grossen Nickeltigel mit 3 *g* Natriumsuperoxyd versetzt, das Gemisch bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft und vorsichtig zur Trockene gebracht. Der erkaltete Rückstand, mit 1—2 *cc* Wasser befeuchtet und mit 7 *g* Natriumsuperoxyd gemischt, wird etwa 10 Minuten bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man das Gemisch wenigstens $^1/_2$ Stunde mit 100 *cc* Wasser, spült es in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt auf 250 *cc*, setzt zu der fast kochenden Lösung langsam konzentrierte Salzsäure (auf 8 *g* Peroxyd 18 Säure) filtriert, setzt zum Filtrat 5 *cc* verdünnten Alkohol (1 : 4) kocht noch einige Minuten lang und fügt dann 10 *cc* 10-prozentiger Baryumchloridlösung tropfenweise hinzu. Nach 2-tägigem Stehenlassen in der Kälte wird das Baryumsulfat wie üblich zur Wägung gebracht.

[1]) Journ. of biolog. Chemistry **1**, 131.

Emil Bürgi[1]) hat die Methoden der Quecksilberbestimmung im Urin, Am. Vozárik[2]) die Methodik der Harnazidimetrie einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, ersterer bediente sich für seine Forschungen der Farup'schen Methode, letzterer im wesentlichen der etwas modifizierten Naegeli'schen Methodik.

Durch die ausgezeichneten Untersuchungen von F. G. Hopkins ist bekanntlich festgestellt, dass die sogenannte Adamkiewicz'sche Reaktion des Eiweisses auf einer Reaktion des in den Proteïnen enthaltenen Indolkernes mit Glyoxylsäure beruht. H. Eppinger[3]) hat die Reaktion umgekehrt und das Indol zum Nachweis der Glyoxylsäure benutzt: noch mit 0.00005 *g* der Säure in 1 *cc* Wasser gelöst, erhält man auf Zusatz 0,1-prozentiger Indollösung und konzentrierter Schwefelsäure an der Berührungszone einen roten Ring. Indol kann durch Skatol, nicht durch Methylindol, ersetzt werden, doch ist der Ring grünlich, später rotviolett. Wie Glyoxylsäure verhalten sich die beiden Kondensationsprodukte der Säure: Allantoin und Oximinoessigsäure. In Fortführung dieser Untersuchungen zeigte dann R. Inada[4]), wie man den störenden Einfluss der Harnfarbstoffe und besonders der Nitrite am einfachsten in der Art vermeidet, dass man die Reaktion mit dem sauren Destillat des Harns anstellt. Auch H. D. Dakin[5]) machte auf die Fehlerquellen der Reaktion bei ihrer direkten Anwendung auf den Harn aufmerksam. Nach abschliessenden Untersuchungen von E. Schloss[6]) gestaltet sich die Ausführung der Reaktion folgendermafsen: Man hält sich Lösungen von je 0,2 *g* Indol und Skatol in 100 *cc* Wasser vorrätig. Ist der Harn wenig konzentriert, beziehungsweise genügend hell, so kann man eine direkte Prüfung mit Skatol und konzentrierter Schwefelsäure vornehmen. Bildet sich an der Berührungsstelle gar kein Ring, so ist die Anwesenheit von Glyoxylsäure ohne weiteres auszuschliessen. Bildet sich jedoch eine roter, oder wie wohl meist, ein brauner Ring, so verrührt man etwa 20 *cc* Harn mit ungefähr der Hälfte des Volumens Tierkohle und lässt das Ganze mindestens eine halbe Stunde stehen, dann filtriert man ab und fügt zu einer Probe des nunmehr farblosen

---

[1]) Archiv f. exp. Path. u. Pharm **54**, 439.
[2]) Pflüger's Archiv **111**, 497.
[3]) Hofmeister's Beiträge **6**, 492.
[4]) Ebenda **7**, 473.
[5]) Journ. of biol. Chemistry **1**, 271.
[6]) Hofmeister's Beiträge **8**, 449.

Filtrats 1 bis 2 *cc* verdünnter Schwefelsäure, schüttelt gut durch und lässt ungefähr 10 Minuten, am besten im Wasserbade von 50°, stehen. Inzwischen stellt man mit einer anderen Probe die Skatolreaktion an, indem man etwa 1 *cc* der Skatollösung zusetzt und dann vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Auf gleiche Weise wird nun die mit Schwefelsäure behandelte Probe mittels Indollösung geprüft. Tritt in beiden Eprouvetten nach höchstens 2 bis 3 Minuten ein scharf konturierter Ring an der Berührungszone auf, so weist dies auf die Anwesenheit von Glyoxylsäure hin. Positive Skatolreaktion ist nicht beweisend, ebensowenig das Auftreten einer sehr schwachen Rotfärbung bei der Indolprobe, falls die Skatolprobe negativ bleibt. Es gelingt so noch 0,00001 *g* Glyoxylsäure in 1 *cc* Harn nachzuweisen.

Auf eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Azetons macht L. Borchardt[1]) aufmerksam, indem aus Traubenzucker bei zu starkem Eindampfen, namentlich nach Zusatz von Schwefelsäure Jod bindende Substanzen entstehen. Zuckerhaltiger Harn muss daher bei der quantitativen Azetonbestimmung entweder mit Wasser so stark verdünnt werden, dass 50 *cc* Rückstand bleiben, oder man muss durch Zutropfenlassen von Wasser eine zu starke Einengung vermeiden.

Eine neue genaue Bestimmungsmethode des Azetons gibt Ad. Jolles[2]) an. Versetzt man die Azetonlösung mit titriertem Bisulfit im Überschuss, so bindet 1 Molekül Aceton 1 Molekül Bisulfit. Nach 30-stündigem Stehen titriert man den Überschuss an Bisulfit zurück.

Eine neue Methode für die Bestimmung des Azetons hat auch S. J. M. Auld[3]) angegeben; durch halbstündiges Erhitzen mit Brom und Bromkalium in alkalischer Lösung auf 70° führt er es in Bromoform über, destilliert dieses über und zersetzt das Destillat durch Erwärmen mit alkoholischem Kali. Das entstandene Kaliumbromid wird mit Silberlösung titriert: 240 Teile Brom entsprechen 58 Teilen Azeton.

Die Reaktion auf Azetessigsäure im Harn mit Eisenchlorid hat O. Mayer[4]) in der Art modifiziert, dass er den Harn mit dem gleichen Volumen einer Mischung von 5 *cc* Eisenchloridlösung und 95 *cc* Kochsalzlösung überschichtet; noch bei einem Gehalt von 0,01 % der

---

[1]) Hofmeister's Beiträge 8, 62.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 39, 1306.
[3]) Journ. of the soc. of chem. industry 25, 100.
[4]) Pharm-Zeitung 50, 1001.

Säure tritt ein rosaroter Ring auf. Eine Verwechslung mit Salizylsäure kann man vermeiden, indem man diese Säure mit Chloroform extrahiert, worin die Azetessigsäure unlöslich ist. Seine eigene Reaktion auf diese Säure hat E. Riegler[1]) auf Vorschlag Lindemann's in der Art modifiziert, dass er statt Jodsäure auch Lugol'sche Lösung anwendet. Bei sehr geringem Gehalt an der Säure versetzt er ein bis zwei Kubikzentimeter normalen Harns mit 2 *cc* 10-prozentiger Jodsäurelösung, 3 *cc* Chloroform und schüttelt; Zusatz des zu untersuchenden Harns (10 *cc*) entfärbt die Chloroformschicht, wenn die jodbindende Azetessigsäure vorhanden ist. Auch die Arnold'sche Methode des Azetessigsäure-Nachweises hat Riegler zweckentsprechend modifiziert.

Die Einwirkung des Jods auf Azetessigsäure hat S. Bondi[2]) genauer studiert, ihm ist die Darstellung der Jodazetessigsäure gelungen; während Azeton und β-Oxybuttersäure kein Jodazeton bilden, zersetzt sich die Jodazetessigsäure unter Bildung grosser Mengen dieses Körpers. Darauf gründet sich folgender spezifischer Nachweis der Säure, dass man 5 *cc* Harn entweder mit 1 *cc* Jodjodkaliumlösung aufkocht, oder zu ihnen die Lugol'sche Flüssigkeit zutropfen lässt, bis das Gemenge auch in der Wärme orangerot bleibt, und dann aufkocht, in beiden Fällen tritt der stechende Geruch des Jodazetons auf. Alkalischer Harn muss vor Anstellung der Reaktion mit Essigsäure schwach angesäuert werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs benutzt B. Glassmann[3]) eine Modifikation der Liebig-Pflüger'schen Methode, bei der der Harnstoff mit überschüssiger, titrierter Quecksilbernitratlösung unter Neutralisation mit Soda ausgefällt und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate das überschüssige Quecksilber mit Rhodanammonium bestimmt wird.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure hat J. Kóssa[4]) für Vogelexcremente in der Art modifiziert, dass er ein Gemenge derselben mit der gleichen Menge schwefelsauren Alkohols (90 $^0/_0$) 1—3 Tage stehen lässt, den Niederschlag mit wässrigem Alkohol wiederholt auswäscht, den Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und die Harnsäure in konzentrierter Schwefelsäure löst. Durch neuerliches

---

[1]) Münchener mediz. Wochenschrift **58**, 448.
[2]) Wiener klin. Wochenschrift **19**, 37.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 705.
[4]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **47**, 1—4.

Fällen mit Alkohol wird die Harnsäure rein gewonnen, doch muss man für vollständiges Auswaschen der Schwefelsäure Sorge tragen.

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure hat A. Ronchèse[1]) darauf gegründet, dass die Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Borax, Kalium- oder Ammoniumkarbonat durch Jodlösung so oxydiert wird, dass immer auf 1 Molekül der Säure 2 Atome Jod verbraucht werden. 100 *cc* Harn werden mit 15 *cc* Ammoniak und 15 *g* Chlorammonium $^1/_4$ Stunde stehen gelassen, der abfiltrierte Niederschlag mit einer ammoniakalischen Chlorammoniumlösung (150 *cc* NH_3, 150 *g* NH_4Cl zu 1 *l* gelöst) ausgewaschen, dann in 300 *cc* Wasser suspendiert und in verdünnter Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 20 *cc* einer gesättigten Lösung von Borax und Kaliumbikarbonat und titriert mit $^n/_{10}$-Jodlösung bis zur deutlichen Blaufärbung von Stärke. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter, mit 0,084 multipliziert, plus 0,01 entspricht der in 1 *l* enthaltenen Harnsäuremenge.

Zum Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn erzeugt L. Grimbert[2]) mit Baryumchlorid einen Niederschlag, verteilt diesen in 4 *cc* 90-prozentigem Alkohol, der 5 % Salzsäure enthält, und erhitzt 1 Minute im Wasserbad. Grünlich blaue oder dunkelgrüne Farbe der Flüssigkeit weist auf Gallenfarbstoff hin, ist die Farbe braun, so prüft man, ob durch Zusatz von wenigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd Grünfärbung eintritt, ist dies nicht der Fall, so handelt es sich um Zersetzungsprodukte der Gallenfarbstoffe, wie sie in altem Harn auftreten.

Cholin, Cholesterin, Lecithine. Einen einfachen Nachweis des Cholins in der Cerebrospinalflüssigkeit erreicht J. Donath[3]) in der Art, dass er in der üblichen Weise das Platinchloridsalz darstellt; nur das Cholinplatinchlorid zeigt, zum Unterschied von den anorganischen Salzen, bei der Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop charakteristische Doppelbrechung. Dieses selbe Platinchloridsalz benutzt O. Rosenheim[4]) zur »Perjodidprobe«, indem er den Niederschlag in 15-prozentigem Alkohol löst, filtriert und bei 40° verdunsten lässt. Auf Zusatz von Jodjodkaliumlösung (2 *g* J, 6 *g* KJ in 100 *cc* Wasser) ändern sich die anorganischen Platinchloridsalze nicht,

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. **23**, 336.
[2]) Ebenda **22**, 487.
[3]) Journ. of Physiology **33**, 211.
[4]) Ebenda **33**, 220.

während das des Cholins sich in lange, platte, prismenförmige, dunkelbraune, dichroitische und doppelbrechende Kristalle verwandelt, die vermutlich Cholinperjodid sind. So konnte 1 : 20000 Cholin im Blute nachgewiesen werden. Eine andere Probe beruht darauf, dass Cholin bei Gegenwart von Salzsäure, also auch von Platinchlorwasserstoffsäure, mit einer gesättigten Lösung von Alloxan auf dem Wasserbade eingedampft, eine schöne rotviolette Farbe gibt, die nach Zusatz von Alkalien tief blauviolett wird. Eiweisskörper sind, weil selbst die Reaktion gebend, zu entfernen. — Die Dragendorff'sche Wismutprobe wird empfindlicher, wenn zur Lösung nur die nötige Menge Jodkalium verwandt wird. Ein Tropfen der Kraut'schen Lösung gibt mit 1—2 *cc* einer verdünnten Lösung von Cholin einen charakteristischen ziegelroten, amorphen Niederschiag.

Die Fällbarkeit des Cholins als Perjodid hatte schon vor Rosenheim V. Staněk[1]) studiert und darauf eine quantitative Bestimmungsmethode gegründet. Da das Cholin auch aus alkalischer Lösung durch Kaliumtrijodid gefällt wird, kann es auf diesem Wege auch quantitativ vom Betaïn getrennt werden.[2]) Zu 25—40 *cc* der höchstens 5-prozentigen Lösung des Gemisches beider Chlorhydrate werden 5 % Kalium- oder Natriumbikarbonat zugefügt und mit Kaliumtrijodid gefällt, das abgeschiedene Cholinperjodid wird abfiltriert, gewaschen und der Stickstoff bestimmt. Das Filtrat wird auf etwa 25 *cc* konzentriert, dann ungefähr 10 % Schwefelsäure zugesetzt, die Flüssigkeit mit Chlornatrium gesättigt und so lange Kaliumtrijodid zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 3 Stunden wird in einen Gooch-Tiegel filtriert, fünfmal mit 5 *cc* gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Die von C. Neuberg und D. Rauchwerger[3]) angegebene Farbenreaktion des Cholesterins mit δ-Methylfurfurol (Rhamnose) und konzentrierter Schwefelsäure kann nach den Untersuchungen von D. Ottolenghi[4]) und von C. Neuberg[5]) nicht zur Unterscheidung des Cholesterins von Phytosterin und ähnlichen Körpern dienen.

---

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **46**, 280.
[2]) Ebenda **47**, 83.
[3]) Diese Zeitschrift **44**, 68.
[4]) Attc. R. Accad. d. Lincei. Roma **15**, 44.
[5]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **47**, 385.

Die quantitative Bestimmung des Kephalins und Lecithins nehmen W. Koch und Herbert J. Woods[1]) in der Art vor, dass sie ersteres unter Kochen mit alkoholischem Bleiazetat und Zusatz von wenig Ammoniak fällen und im Niederschlag und im Filtrat den Phosphor bestimmen. Die Trennung von den anorganischen Phosphaten führen sie durch Fällung mit Chloroform in saurer Lösung aus.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Der Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1907 ist soeben veröffentlicht.[2]) In demselben wird zunächst eine kurze Übersicht über neuere Arbeiten gegeben, welche die Atomgewichte der Elemente Wismut, Brom, Kadmium, Kupfer, Jod, Stickstoff, Palladium, Silber, Tantal, sowie die der seltenen Erden betreffen. Über die letzteren ist an dieser Stelle schon im ersten Heft dieses Jahrgangs, Seite 78, berichtet worden. Die weiteren Berichte über die erstgenannten Arbeiten folgen binnen kurzem.

Die für 1907 vorgeschlagene Atomgewichtstabelle enthält nur Änderungen in Bezug auf die Atomgewichtszahlen für Stickstoff (14,01 statt 14,04), Wismut (208,0 statt 208,5), Tantal (181 statt 183) und Terbium (159 statt 160). Zu einer Umrechnung der ganzen Tabelle auf Grund der neueren Zahlen für Chlor[2]) und Natrium[3]) konnte sich der Atomgewichtsausschuss noch nicht entschliessen, weil der Wert für das Atomgewicht des Silbers noch nicht einwandsfrei feststeht. An eine vollständige Umrechnung der hiervon abhängigen Zahlen soll erst herangetreten werden, wenn die diesbezüglichen, im Gange befindlichen Arbeiten abgeschlossen sind.

Neu hinzugekommen ist das Element Europium, das von Abegg auf Grund der Arbeiten von Demarçay, Urbain und Lacombe, Eberhard, Feit und Przybilla als solches in sein Handbuch aufgenommen wurde.

Um eine von Änderungen in der Orthographie unabhängige Reihenfolge einzuführen, wurden die Elemente in der Tabelle, die nachstehend folgt, nach ihren Symbolen angeordnet.

---

[1]) Journ. of biol. Chemistry **1**, 203.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 8.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 459.

Ag	Silber	107,93	Na	Natrium	23,05
Al	Aluminium	27,1	Nb	Niobium	94
Ar	Argon	39,9	Nd	Neodymium	143,6
As	Arsen	75,0	Ne	Neon	20
Au	Gold	197,2	Ni	Nickel	58,7
B	Bor	11,0	O	Sauerstoff	16,00
Ba	Baryum	137,4	Os	Osmium	191
Be	Beryllium	9,1	P	Phosphor	31,0
Bi	Wismut	208,0	Pb	Blei	206,9
Br	Brom	79,96	Pd	Palladium	106,5
C	Kohlenstoff	12,00	Pr	Praseodym	140,5
Ca	Kalzium	40,1	Pt	Platin	194,8
Cd	Kadmium	112,4	Ra	Radium	225
Ce	Cerium	140,25	Rb	Rubidium	85,5
Cl	Chlor	35,45	Rh	Rhodium	103,0
Co	Kobalt	59,0	Ru	Ruthenium	101,7
Cr	Chrom	52,1	S	Schwefel	32,06
Cs	Caesium	132,9	Sb	Antimon	120,2
Cu	Kupfer	63,6	Sc	Scandium	44,1
Er	Erbium	166	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152	Si	Silizium	28,4
F	Fluor	19,0	Sm	Samarium	150,3
Fe	Eisen	55,9	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	70	Sr	Strontium	87,6
Gd	Gadolinium	156	Ta	Tantal	181
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,6
He	Helium	4,0	Th	Thor	232,5
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	115	Tl	Thallium	204,1
Ir	Iridium	193,0	Tu	Thulium	171
J	Jod	126,97	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,15	V	Vanadium	51,2
Kr	Krypton	81,8	W	Wolfram	184
La	Lanthan	138,9	X	Xenon	128
Li	Lithium	7,03	Y	Yttrium	89,0
Mg	Magnesium	24,36	Yb	Ytterbium	173,0
Mn	Mangan	55,0	Zn	Zink	65,4
Mo	Molybdän	96,0	Zr	Zirkonium	90,6
N	Stickstoff	14,01			

Über das Wesen des sechswertigen Titans.

Von

Dr.-Ing. **Paul Faber**, Berlin.

Im Jahre 1870 veröffentlichte Schönn in dieser Zeitschrift (Band 9, Seite 41) eine Abhandlung über eine Reaktion auf Titan mittels Wasserstoffsuperoxyds, durch welches in einer sauren Lösung eine charakteristische, je nach der Konzentration gelbe bis gelbrote Färbung hervorgerufen wird. Anfangs führte Schönn die Erscheinung auf eine Modifikation der Titansäure zurück, doch kam er wenige Monate später [1]) zu der richtigen Vermutung, dass eine höhere Oxydationsstufe des Titans vorliegen könnte, die er jedoch nicht weiter untersuchte. Erst 12 Jahre später stellte Piccini eingehendere Untersuchungen über diese Verbindung an. Er fällte sie mittels Kalilauge aus schwefelsaurer Lösung in Form eines gelben Niederschlages, in welchem er Titansäure, Wasser und überschüssigen Sauerstoff feststellte. Auf Grund mehrerer Analysen gab er für diesen Körper die verschiedensten Formeln an: Ti_5O_{11}, Ti_4O_9, Ti_3O_7 und Ti_2O_5. In demselben Jahre beschäftigte sich auch Weller [2]) mit diesem Körper. Er isolierte ihn durch Fällen mit Ammoniak und fand in verschiedenen Niederschlägen auf je ein Molekül Titansäure 0,61, 0,75, 0,81, im Maximum 0,86 Atome Sauerstoff, also erheblich mehr wie Piccini, dessen Formeln im Maximum (Ti_2O_5) nur 0,5 Atome Sauerstoff auf ein Molekül Titansäure aufzuweisen hatten. Diese Ergebnisse liessen bereits vermuten, dass dem Körper wohl die Formel TiO_3 zukommt. Daher versuchte Classen 1888 [3]), noch einmal genauere Aufschlüsse über die Verbindung zu erzielen. Er hatte

---

[1]) Diese Zeitschrift **9**, 330.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 2599 (1882).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 1370 (1888).

nämlich erkannt, dass ein grosser Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd im Stande ist, eine weiter gehende Oxydation der Titansäure herbeizuführen, als sie Piccini und Weller erreicht hatten, und unter Beachtung dieser Bedingung erhielt er Präparate, die auf ein Molekül Titansäure im Durchschnitt 0,943 Atome Sauerstoff enthielten. Diese Zahl kam einem vollen Atom schon sehr nahe, und wenn Classen auch trotz aller Vorsichtsmafsregeln keine günstigeren Resultate erzielen konnte und die Versuche schliesslich mit der Schlussfassung abbrach: »die Unbeständigkeit der Verbindung, sowie die ihrer Salze ist die Ursache, dass ihre wirkliche Natur nicht mit voller Sicherheit zu ergründen ist«, so konnte er doch wohl ohne Bedenken aus seinen Resultaten die Folgerung ziehen, dass die durch Wasserstoffsuperoxyd erzeugte Verbindung der Formel TiO_3 entspricht. In der Tat lieferte ein Jahr später, 1889, Levy [1]) die letzte Bestätigung dafür, dass Titan im Stande ist sechswertig aufzutreten, indem er nachwies, dass die betreffende Formel zwischen $TiO_{2,98}$ und $TiO_{3,04}$ liegen müsse. Demnach hatte Classen mit der Ermittelung der Formel TiO_3 eine neue Bestätigung für die dem Titan im periodischen System angewiesene Stellung gefunden. Dasselbe bildet dort im Verein mit Zirkon, Cer und Thor die Nebenreihe des Kohlenstoffs, deren Glieder (mit Ausnahme des Thors) sämtlich im Stande sind zwei-. drei-, vier- und sechswertig aufzutreten. Während indessen über das Wesen des zwei-, drei- und vierwertigen Titans bereits wiederholt mit Erfolg gearbeitet wurde, ist die Natur des sechswertigen Titans noch wenig erschlossen worden. Um diese Lücke in der Kenntnis des Titans auszufüllen, nahm der Verfasser noch einmal das Studium des sechswertigen Elementes auf, um das Wesen desselben in ausgedehnterem Mafse zu ergründen, als es bisher geschehen ist.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei die Darstellung des für die nachstehenden Versuche benutzten Ausgangsmaterials vorausgeschickt. Als solches dienten durchweg Titansulfatlösungen, in denen das Titan mittels Wasserstoffsuperoxyds in die höhere Oxydstufe übergeführt war. Für Untersuchungen, bei denen geringe Mengen fremder Bestandteile ohne Belang waren, wurde eine Lösung in der Weise hergestellt, dass Merck'sche Titansäure (verunreinigt durch Eisen, Tonerde, Kieselsäure, Kalium und Fluor) durch Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die Schmelze in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst wurde. In dieser Lösung wurde

[1]) Comptes rendus 1889, 11. février.

alsdann die Oxydation so bewerkstelligt, dass kein überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd vorhanden war (durch die Chromsäure-Äther-Reaktion leicht kontrollierbar): (Lösung I).

Für Versuche, die ein absolut reines Ausgangsmaterial erforderten, wurde eine zweite Lösung wie folgt hergestellt: Von einem grossen Rutilkristall, welcher mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. Weeren zur Verfügung gestellt war, wurden vorsichtig reine Splitter abgeschlagen, letztere gepulvert und mit der dreifachen Menge Kaliumkarbonat aufgeschlossen. Die Schmelze wurde nach dem Zerdrücken in einer Platinschale mittels verdünnter Flusssäure in Kaliumtitanfluorid übergeführt, welches sich in Form schwimmender Blättchen ausschied. Letztere wurden durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser und Abkühlen dreimal umkristallisiert und schliesslich in einer Platinschale durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (nach vorherigem Anfeuchten) in reines Titansulfat übergeführt. Dieses wurde mit wenig konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und mit zehnprozentiger Schwefelsäure verdünnt. Die Lösung wurde in einem Messkolben aufbewahrt und für jeden besonderen Fall erst oxydiert: (Lösung II).

Um nun einen tieferen Einblick in die Natur der höheren Oxydationsstufe des Titans zu gewinnen, erschien es am zweckmäfsigsten, zunächst ihr Verhalten gegen eine Reihe der verschiedensten Reduktionsmittel zu untersuchen. Piccini und Weller hatten bereits festgestellt, dass metallisches Zink, Zinnchlorür, Jodkalium und schweflige Säure im Stande sind, die Verbindung zu reduzieren. Ich stellte ausserdem noch Versuche mit folgenden Reduktionsmitteln an (als Ausgangslösung diente Lösung I):

1. Schwefelwasserstoff. Die Pertitansäure, wie Piccini diese höhere Oxydationsstufe des Titans bezeichnet hat, wird reduziert, jedoch nur sehr langsam, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Die vollkommene Reduktion erfordert unter Umständen mehrere Tage. In der Wärme verläuft die Reaktion etwas rascher.

2. Natriumthiosulfat. Dasselbe setzt sich mit der Übertitansäure sofort in der Kälte um zu Natriumsulfat und Titansäure unter Abscheidung von Schwefel.

3. Kaliumbromid in saurer Lösung wirkt in der Kälte nicht ein. Dagegen findet in der Wärme eine langsame Umsetzung statt.

4. Natriumnitrit reduziert die Pertitansäure in der Kälte sofort,

5. Eisenchlorür desgleichen.

6. Kupferchlorür verhält sich ebenso.

7. Antimonchlorür wirkt erst in der Siedehitze ein.

8. Arsentrichlorid reduziert schon in der Kälte,

9. Natriumhypochlorit unter heftigem Aufschäumen ebenfalls schon in der Kälte.

10. Unterphosphorigsaures Natrium hat sonderbarer Weise weder in der Kälte noch in der Wärme Einwirkung auf die Verbindung.

11. Ferrocyankalium reduziert in der Kälte und erzeugt dann ebenso wie mit einer nicht oxydierten Titansulfatlösung eine undurchsichtige, blutrote Lösung, welche sich nach wenigen Minuten zu trüben beginnt und schliesslich einen dunkelroten, voluminösen Niederschlag absetzt.

12. Rhodankalium reduziert die Verbindung in der Wärme (man vermeide einen Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd bei der Reaktion, da dasselbe zerstörend auf Rhodankalium einwirkt.)

13. Ameisensäure wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein,

14. Oxalsäure desgleichen.

Während der Ausführung dieser beiden letzteren Reduktionsversuche wurde die Beobachtung gemacht, dass Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ameisensäure oder Oxalsäure durch die Chromsäure-Äther-Reaktion nicht nachweisbar ist. Die beiden Säuren verhindern das Auftreten der blauen Überchromsäure, indem letztere durch jene sofort reduziert wird. Indes liess sich in beiden Fällen das Wasserstoffsuperoxyd mittels einer Titansäurelösung ohne Schwierigkeit nachweisen, da weder Ameisensäure noch Oxalsäure auf die gelbrote Titanverbindung reduzierend einwirkt.

15. Alkohol ist gleichfalls nicht im Stande, die Verbindung zu reduzieren.

16. Aldehyd (Äthanal). Auf Zusatz dieses Reagens trat unter heftigem Aufschäumen in der Kälte schon Entfärbung ein, während gleichzeitig ein weisser Niederschlag abgeschieden wurde; da in demselben Titansäure und Essigsäure festgestellt wurden, so ist der Aldehyd durch die Übertitansäure zu Essigsäure oxydiert worden, und letztere hat mit der reduzierten Titansäure ein schwer lösliches Azetat gebildet.

17. Azeton verhielt sich etwas anders. Anstatt eines weissen Niederschlages entstand hier ein gelber Niederschlag. Es war also

darin allem Anschein nach ein Azetat des sechswertigen Titans enthalten. Der Vorgang lässt sich so erklären, dass die Übertitansäure im Stande ist, das Azeton nach der Ketonspaltung teilweise in Essigsäure überzuführen, welche mit der überschüssigen Pertitansäure ähnlich wie mit der gewöhnlichen Titansäure ein Azetat zu bilden vermag. Da Azeton weniger reduktiv ist als Aldehyd, so schreitet hier die Reduktion nicht so weit vor, wie im vorigen Fall, und das einmal ausgeschiedene Azetat des höheren Titanoxyds wird durch das überschüssige Azeton nicht mehr beeinflusst, während bei Aldehyd vollkommene Reduktion stattfindet. Der gelbe Niederschlag bestand hier daher offenbar aus einem Gemisch des gewöhnlichen Titanazetats und eines Azetats des höherwertigen Titans. Die eingehendere Untersuchung des gelben Niederschlages wurde erst später wieder aufgenommen und wird noch Erwähnung finden.

18. Formaldehyd wirkt ebenfalls reduzierend auf die Verbindung ein, besonders in der Wärme, jedoch ohne Abscheidung eines Niederschlages.

19. Der elektrische Strom reduziert die Verbindung in kurzer Zeit zu Titansulfat.

Ausserdem wurde das Verhalten der Übertitansäure noch gegen eine Reihe von Oxydationsmitteln untersucht, die allerdings einem derartigen höheren Oxyd gegenüber eine reduzierende Wirkung auszuüben vermögen.

Es ist bereits Piccini bekannt gewesen, dass Kaliumpermanganat die Verbindung zu zersetzen vermag, und von Knorre hat diese Eigenschaft bereits ausgenutzt, um Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Titansäure unbehindert zu titrieren. Vom Verfasser wurden ausserdem noch folgende Oxydationsmittel geprüft:

20. Mangansuperoxyd. Dasselbe wirkt zerlegend auf die Übertitansäure ein, und zwar in kurzer Zeit schon in der Kälte unter Sauerstoffentwickelung.

21. Manganoxyd verhält sich ähnlich, nur erfordert die vollkommene Reduktion mehr Zeit.

22. Manganoxyduloxyd wirkt ebenfalls ein, indessen sehr langsam.

23. Bleisuperoxyd verhält sich ähnlich wie Mangansuperoxyd.

24. Selbst Wismuttetroxyd reduziert die Verbindung, wenn auch nur äusserst langsam; die vollkommene Reduktion erfordert zwei bis drei Tage.

25. Chromsäure setzt sich mit der Übertitansäure unter Sauerstoffentwickelung um zu Chromoxyd und Titansäure: in der Kälte geht die Umsetzung ziemlich langsam von statten; in der Wärme dagegen sehr rasch. Macht man die Lösung einige Zeit nach der Einwirkung ammoniakalisch, so fällt ein grünes Gemisch von Chrom- und Titanhydroxyd aus.

26. Ammoniumpersulfat zeigte ein sonderbares Verhalten. Die gelbe Pertitansäurelösung wurde beim Erhitzen mit dem Reagens bald farblos, aber bei fortgesetztem Sieden nach 10—15 Minuten wieder gelb gefärbt. Diese Erscheinung, dass Persulfat erst reduzierend und dann wieder oxydierend wirkt, wurde durch folgenden Versuch geklärt: Ungefähr 5 *g* Ammoniumpersulfat wurden in zirka 100 *cc* zehnprozentiger Schwefelsäure gelöst (um die Bedingungen der Titanlösung innezuhalten) und mit einigen Kubikzentimetern einer nicht oxydierten Titansulfatlösung versetzt. Es trat vorläufig keine Veränderung ein. Die Lösung wurde darauf zum Sieden erhitzt, wodurch das Persulfat sich alsbald zu zersetzen begann. Die Flüssigkeit blieb zirka 15 Minuten wasserklar, bis das perlende Sieden (bedingt durch das Entweichen von Sauerstoffbläschen) allmählich in das gewöhnliche Kochen überging. Es war nunmehr der grösste Teil des Persulfats zerstört, und jetzt erst begann das Auftreten der Gelbfärbung, die immer intensiver ward. Demnach wirkt nicht das Ammoniumpersulfat oxydierend auf die Titansäure ein, sondern Wasserstoffsuperoxyd, welches nach von Knorre in einer stark angesäuerten Lösung durch Zersetzung von Ammoniumpersulfat entstehen kann. Der Versuch zeigt ferner, dass das sich bildende Wasserstoffsuperoxyd anfangs, das heisst so lange noch ein Überschuss an Persulfat vorhanden ist, durch diesen wieder zerstört wird und daher nicht zur Wirkung kommen kann. Sobald aber der grösste Teil des Persulfats zerlegt ist, kann das gebildete Wasserstoffsuperoxyd in der stark angesäuerten Lösung bestehen und wirkt alsdann oxydierend auf die Titansäure ein.

Bei all diesen Versuchen, durch welche das Verhalten der Pertitansäure den verschiedensten Reduktions- und Oxydationsmitteln gegenüber festgelegt wurde, ist es am auffallendsten, dass sich Wasserstoffsuperoxyd in fast allen Reaktionen ganz ähnlich verhält. Eine Abweichung zeigt sich blos bei den drei Reaktionen, in welchen die Übertitansäure Niederschläge bildet, nämlich mit Ferrocyankalium, Aldehyd und Azeton. Sämtliche Reaktionen, welche mit der Übertitansäure ausgeführt worden

sind, wurden zum Vergleiche mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung wiederholt. Diese Lösung war in der Weise hergestellt, dass sie dieselben Mengen Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd enthielt, wie zu der verwendeten Titanlösung zugesetzt waren. Um einen Überblick über das gemeinsame Verhalten der beiden Körper zu gewinnen, sei nachstehend eine tabellarische Zusammenstellung der Reaktionen gegeben:

	Reagens	Übertitansäure	Wasserstoffsuperoxyd
1	H	wird reduziert	wird etwas rascher reduziert.
2	$SnCl_2$	„ „	„ „ „ „
3	KJ	„ „	„ „ „ „
4	SO_2	„ „	„ „ „ „
5	H_2S	„ „	„ „ „ „
6	$Na_2S_2O_3$	„ „	„ „ „ „
7	KBr	„ „	„ „ „ „
8	$NaNO_2$	„ „	„ „ „ „
9	$FeCl_2$	„ „	„ „ „ „
10	Cu_2Cl_2	„ „	„ „ „ „
11	$SbCl_3$	„ „	„ „ „ „
12	$AsCl_3$	„ „	„ „ „ „
13	NaOCl	„ „	„ „ „ „
14	Na_3PO_2	wird nicht reduziert	wird nicht reduziert.
15	K_4FeCy_6	roter Niederschlag	
16	KCNS	wird reduziert	wird etwas rascher reduziert.
17	HCO.OH	wird nicht reduziert	wird nicht reduziert.
18	$\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	„ „ „	„ „ „
19	$C_2H_5.OH$	„ „ „	„ „ „
20	$CH_3.CHO$	weisser Niederschlag	
21	CH_3COCH_3	gelber Niederschlag	
22	HCHO	wird reduziert	wird etwas rascher reduziert.
23	el. Strom	„ „	„ „ „ „
24	$KMnO_4$	„ „	„ „ „ „
25	MnO_2	„ „	„ „ „ „
26	Mn_2O_3	„ „	„ „ „ „
27	Mn_3O_4	„ „	„ „ „ „
28	PbO_2	„ „	„ „ „ „
29	Bi_2O_4	„ „	„ „ „ „
30	CrO_3	„ „	„ „ „ „
31	NH_4SO_4	„ „	„ „ „ „

Die Tabelle zeigt in auffallender Weise, wie eng sich die Pertitansäure in ihrem Verhalten an Wasserstoffsuperoxyd anlehnt. Abgesehen von drei Reaktionen, in denen Niederschläge des Titans entstehen, besteht nur insofern ein unbedeutender Unterschied zwischen den beiden Körpern, als die Reaktionen mit Wasserstoffsuperoxyd etwas energischer verlaufen. Eine weitere, auffallende Übereinstimmung in ihrem Verhalten wurde noch bei folgendem Versuch beobachtet:

Da in der Literatur verschiedene Angaben über die Beständigkeit der schwefelsauren Lösung der Übertitansäure in der Wärme enthalten sind[1]), (teils wird dieselbe als »ziemlich« beständig, teils als »sehr« beständig bezeichnet) so stellte ich hierüber einen Versuch an: Fünf Proben von je 100 *cc* ein und derselben Übertitansäurelösung (I) wurden in fünf Erlenmeyerkolben mit Wasser auf zirka 250 *cc* verdünnt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass beim Sieden kein Niederschlag mehr entstand. Die Lösungen wurden alsdann verschieden lang zum Sieden erhitzt und darauf wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt, wie weit die Zersetzung fortgeschritten war. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle enthalten:

	I	II	III	IV	V
Zeit des Siedens in Minuten . .	0	15	30	45	60
Verbrauch an $KMnO_4$ in *cc* . .	10,6	10,1	9,5	9.0	8,3

Es trat also eine erhebliche Zersetzung der Verbindung ein. In einer Stunde entsprach dieselbe bereits einem Verbrauchsunterschied der Permanganatlösung von 2,3 *cc* auf einen Gesamtverbrauch von 10,6 *cc*. Das heisst, in einer Stunde wurde durch das Sieden ungefähr ein Fünftel der gesamten Übertitansäure zerlegt. Die Begriffe »ziemlich« beständig und »sehr« beständig sind daher mit Vorsicht entgegen zu nehmen.

Es wurde alsdann noch ein zweiter Versuch ausgeführt, der sich von dem ersten nur insofern unterschied, als die fünf Proben von je 100 *cc* vor dem Sieden nicht mit Wasser, sondern lediglich mit verdünnter Schwefelsäure (1,12) auf zirka 250 *cc* aufgefüllt wurden. Die Titrationsresultate waren folgende:

[1]) Die salzsaure Lösung der Übertitansäure zersetzt sich in kurzer Zeit infolge der gegenseitigen Einwirkung der Übertitansäure und der Salzsäure auf einander unter Chlorentwicklung.

	I	II	III	IV	V
Zeit des Siedens in Minuten . .	0	15	30	45	60
Verbrauch an $KMnO_4$ in *cc* . .	17,1	16,9	16,5	16,3	15,9

Bei diesem Versuch, in welchem eine Lösung mit höherem Titangehalt vorlag, entsprach die Zersetzung in einer Stunde nur einem Unterschied von 1,2 *cc* der Permanganatlösung, trotz des höheren Gehaltes dieser Proben an Übertitansäure. Es ist also hier kaum der fünfzehnte Teil $\left(\frac{17,1}{1,2}\right.$ der vorhandenen Pertitansäure zerlegt worden, während im vorigen Versuch die Zersetzung ungefähr ein Fünftel betrug.

Da sich Wasserstoffsuperoxyd Säuren gegenüber ganz ähnlich verhält, überhaupt nur bei Gegenwart freier Säure einigermafsen beständig ist, so liess sich auch hier wieder eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der beiden Körper feststellen.

Diese auffallende Übereinstimmung in dem Verhalten der Übertitansäure und des Wasserstoffsuperoxyds liess nunmehr die Frage in den Vordergrund treten. ob die höhere Oxydationsstufe des Titans nicht auf eine Anlagerung der beiden Hydroxylgruppen des Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen ist? Zur Lösung dieser Frage wurden folgende Untersuchungen ausgeführt:

Bekanntlich wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf Wasserstoffsuperoxyd zersetzend ein, und zwar in der Weise. dass sie demselben Wasser entzieht, während der überschüssige Sauerstoff entweicht. Setzen wir also voraus, dass in unserer sechswertigen Titanverbindung zwei derartige Hydroxylgruppen vorhanden sind, so wird sich konzentrierte Schwefelsäure zu derselben ähnlich verhalten müssen: Die rote Verbindung muss unter Wasserentziehung und Sauerstoffentwickelung in das gewöhnliche Titansulfat übergeführt werden. In der Tat trifft dies zu, wie folgende Versuche beweisen:

Engt man eine ziemlich konzentrierte. stark schwefelsaure Pertitansäurelösung (I) durch Kochen bis zur vollendeten Verdampfung des Wassers ein, so beobachtet man eine fast plötzliche Entfärbung der roten Lösung, während gleichzeitig ein Aufbrausen eintritt, infolge des Entweichens feiner Sauerstoff-, beziehungsweise Ozonbläschen, welche sich mittels Jodstärkepapiers leicht als solche nachweisen lassen.

Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt indessen schon in der Kälte auf die Verbindung ein. Versetzt man nämlich in einem Reagensgläschen 2—3 *cc* einer ziemlich konzentrierten Übertitansäurelösung (I) mit ungefähr 15—20 *cc* konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Lösung binnen 36 Stunden farblos, während ein langsames Aufsteigen von Bläschen beobachtet werden kann, die sich an einem darüber gedeckten Jodstärkepapier als Sauerstoff, beziehungsweise Ozon, zu erkennen geben.

Macht man denselben Versuch mit dem Unterschied, dass man die Lösung auf 70—80° erwärmt, so vollzieht sich der Vorgang binnen kurzer Zeit, da die Schwefelsäure in diesem Falle energischer wasserentziehend wirkt.

Daraus kann man ohne Bedenken den Schluss ziehen, dass in der rotgelben Titanverbindung zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, und dass demnach die Oxydation der Titansäure durch Wasserstoffsuperoxyd auf eine Anlagerung desselben zurückzuführen ist. Dadurch erklärt sich auch in einfacher Weise das gesamte Verhalten der Verbindung: in erster Linie ihre Unbeständigkeit infolge der beiden Hydroxylgruppen an ein und demselben Titanatom und dann vor allem ihre auffallende Übereinstimmung mit dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds, von welchem sie sich im wesentlichen nur insofern unterscheidet, als ihre Reaktionen etwas langsamer verlaufen, und zwar deshalb, weil ihre beiden Hydroxylgruppen infolge der benachbarten, stark azidifizierend wirkenden Schwefelsäureradikale um einen geringen Teil beständiger sind als im Wasserstoffsuperoxyd.

Eine Bestätigung dieser Annahme, dass die Sechswertigkeit des Titans infolge der Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds herbeigeführt wird, fand sich bald in einigen neuen, charakteristischen Verbindungen des höherwertigen Titans, welche in freiem Zustande dargestellt werden konnten, nämlich in einem Azetat und einem Phosphat des sechswertigen Titans.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass bei der Einwirkung von Azeton auf eine oxydierte Titansulfatlösung ein gelber Niederschlag ausfiel, von welchem die Vermutung ausgesprochen wurde, dass es sich um ein Azetat handeln könnte. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde ein Versuch angestellt, den Niederschlag durch Essigsäure selbst zu erzeugen, und zwar in ähnlicher Weise, wie das gewöhnliche, vierwertige Azetat niedergeschlagen wird. Eine mit einem grossen Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd versetzten Titansulfatlösung (II) wurde ammoniakalisch ge-

macht, mit Essigsäure angesäuert, stark verdünnt und darauf zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten schon trübte sich in der Tat die Lösung, und nach kurzem Sieden fiel ein gelber Niederschlag aus. Derselbe war anscheinend voluminös, erwies sich indessen beim Filtrieren dermafsen fein verteilt, dass er nur schwer auf dem Filter zu halten war. Eine qualitative Untersuchung ergab, dass er aus Titansäure, Essigsäure und überschüssigem Sauerstoff bestand. Beim Trocknen in höheren Temperaturen (bei zirka 80° C. schon) ging er allmählich unter Verlust von Wasser und Sauerstoff in das gewöhnliche, weisse Azetat über, worin also wieder die Unbeständigkeit zum Durchbruch kam. Der lufttrockene Körper hingegen ist beständig und behält seine rein gelbe Färbung bei. Im Verlaufe der Untersuchung auf seine quantitative Zusammensetzung erwies sich der Körper als heftig explosiv (beim Erhitzen zum Zwecke der Wasserbestimmung), worin ein Beweis für das Vorhandensein lockeren Sauerstoffs, beziehungsweise für die stattgehabte Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds gefunden wurde. Bei raschem Erwärmen nämlich scheinen sich die beiden lockeren Hydroxylgruppen des Wasserstoffsuperoxyds plötzlich zu lösen und unter Bildung von Wasser Sauerstoff frei zu geben, welcher die benachbarten organischen Säurereste entzündet. Dass diese Entzündung einen so explosiven Charakter trägt, liegt an der innigen Berührung des Sauerstoffs und der Essigsäureradikale (sie sind in ein und demselben Molekül enthalten) und an der zur plötzlichen Lockerung der Sauerstoff abgebenden Hydroxylgruppen erforderlichen Temperatur. Die Explosion findet unter Feuererscheinung statt; es tritt eine scharfe Stichflamme auf, welche nur einen Bruchteil einer Sekunde dauert. Gegen Schlag ist der Körper unempfindlich.

Da die Wasserbestimmung und damit auch die Sauerstoffbestimmung infolge der Explosivität des Körpers beim Erhitzen nicht ausgeführt werden konnten, so musste von der genauen Ermittelung seiner Konstitution Abstand genommen werden. Indessen dürfte dieselbe nach dem Vorausgeschickten ziemlich klar sein: Nämlich allem Anschein nach besteht der Körper aus dem gewöhnlichen, basischen Azetat des vierwertigen Titans, (beim Sieden aus essigsaurer Lösung ausfallend), an welches die beiden Hydroxylgruppen des Wasserstoffsuperoxyds angelagert sind. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, dass das Verhalten der beiden Verbindungen, des oxydierten sowohl wie des gewöhnlichen basischen Titanazetats, nahezu übereinstimmen; sie sind beide leicht löslich in sämtlichen Mineralsäuren, unlöslich nur in Essigsäure.

Im Gegensatz zum Azetat nun liess die zweite Verbindung des sechswertigen Titans, das Phosphat, eine genaue Ermittelung der Konstitution zu, durch welche endgültig die Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds festgestellt wurde.

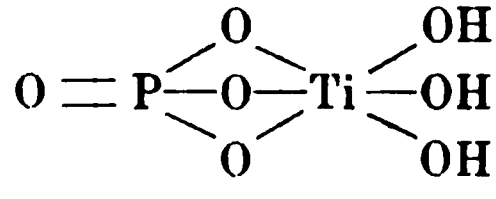
Auf Zusatz von Natriumphosphat zu einer schwefelsauren Lösung der Pertitansäure (II) entsteht nach einiger Zeit oder nach schwachem Erwärmen ein gelber, voluminöser Niederschlag, welcher aus Phosphorsäure, Titansäure und überschüssigem Sauerstoff besteht. Derselbe ist. ebenso wie das Azetat, löslich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure (verhältnismäfsig schwer), Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumkarbonat und in Ammoniumphosphat, schwer löslich nur in Essigsäure. Daher ist er für die weiteren Untersuchungen in der Weise abgeschieden worden, dass eine schwefelsaure, mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung (II) ammoniakalisch gemacht, mit Ammoniumphosphat versetzt und mit Essigsäure angesäuert wurde. Bei schwachem Erwärmen fiel anfangs ein fein verteilter, schön gelber Niederschlag aus, der sich bald in voluminös flockiger Form absetzte. Derselbe liess sich im Gegensatz zu allen bisher bekannten Titanniederschlägen sehr leicht filtrieren und auswaschen. Beim Trocknen über 100° C. wurde seine gelbe Farbe immer heller, bis sie nach einiger Zeit, ähnlich wie bei dem Azetat, in ein reines Weiss übergegangen war: er erleidet also ebenfalls in höheren Temperaturen eine Zersetzung. An der Luft geht er nach einiger Zeit aus der voluminös flockigen Form unter Verlust des hygroskopischen Wassers in eine dem gewöhnlichen Phosphat ähnliche körnige Form über. die aber mehrere Wochen ohne Veränderung ihre ursprüngliche gelbe Farbe beibehielt. Der Körper ist demnach, ebenso wie das Azetat, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig. In dieser lufttrockenen Form wurde er daher der Analyse unterworfen. Ein mittels Ammoniaks, Ammoniumphosphats und Essigsäure erzeugter Niederschlag wurde nach gutem Auswaschen von dem Filter auf ein Uhrglas abgeklatscht und zwischen 20 und 30° C. über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einem Teil der Probe wurde eine Phosphor- und eine Titanbestimmung vorgenommen, indem beide zunächst mittels einer Natriumkarbonatschmelze getrennt und Phosphor darauf im Filtrat, Titan im Rückstand bestimmt wurde. In einem andern Teil wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt, während der überschüssige Sauerstoff aus der Differenz berechnet wurde. Die Ergebnisse waren folgende:

37,12	P_2O_5
41,00	TiO_2
13,80	H_2O
8,08	O
100,00	

Daraus ergibt sich also das Molekularverhältnis:

	1	P_2O_5
	2	TiO_2
	3	H_2O
	2	O (überschüssig),
		oder
	1	P
[2]	1	Ti
	3	H
	7	O.

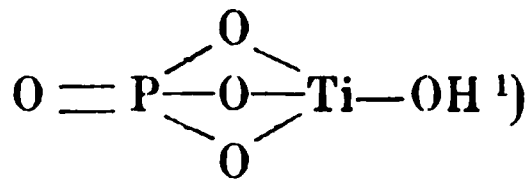
Demnach kommt der Verbindung folgende Konstitution zu:



Diese Verbindung enthält:

	P_2O_5	TiO_2	H_2O	O (überschüssig)
Berechnet:	36,60	41,20	13,96	8,25
Gefunden:	37,12	41,00	13,80	8,08.

Da dem gewöhnlichen Titanphosphat die Formel



zukommt, so lässt die oben ermittelte Konstitution deutlich erkennen, dass die Sechswertigkeit des Titans zweifellos infolge einer Anlagerung der beiden Hydroxylgruppen des Wasserstoffsuperoxyds eingetreten ist. Übergiesst man den Niederschlag mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt etwas, so tritt in der Tat eine Sauerstoffentwickelung ein unter gleichzeitiger Entfärbung der Verbindung, was untrüglich wieder auf die Gegenwart zweier lockerer Hydroxylgruppen hindeutet.

Im Übrigen lehnt sich das Verhalten dieses Phosphats wieder eng an dasjenige des vierwertigen Titans an.

[1]) Graham-Otto, Anorganische Chemie 2, 1002.

Mit der Darstellung dieser beiden neuen Präparate, namentlich des Phosphats, dessen Konstitution genau ermittelt werden konnte, ist die Eigenschaft des Titans, sechswertig auftreten zu können, über alle Zweifel erhaben geworden. Gleichzeitig weisen diese beiden Körper auf eine neue Richtung von Titanverbindungen hin und werfen einen wesentlichen Lichtblick auf die Natur des sechswertigen Titans. Sie stellen überdies die Wahrscheinlichkeit in Aussicht, dass noch weitere, ähnliche Verbindungen des sechswertigen Titans existenzfähig sein können.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die eine oder andere dieser Verbindungen einmal die Möglichkeit bieten wird, Titan neben Eisen zu bestimmen, dadurch dass ein derartiges Präparat von dem überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd durch Abfiltrieren und Auswaschen befreit, in verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert werden kann. Das Eisen fällt zwar mit dem Titan zusammen aus, jedoch in Oxydform, auf welche Kaliumpermanganat keinen Einfluss hat. Bis jetzt ist es indessen dem Verfasser nur in vereinzelten Fällen gelungen, die Fällung der Niederschläge, sowohl des Azetats wie des Phosphats, quantitativ zu gestalten; in den meisten Fällen waren noch geringe Mengen von Titan im Filtrat nachzuweisen. In Anbetracht der Bedeutung, welche eine derartige Trennung haben würde, werden die diesbezüglichen Untersuchungen fortgesetzt.

In vorstehenden Ausführungen ist die höhere Oxydstufe des Titans nach dem Vorschlage von Piccini stets als Übertitansäure bezeichnet worden. Diese Bezeichnung erscheint indes dem Verfasser wenig zweckmäfsig. Piccini hat dieselbe offenbar analog den Ausdrücken »Überchlorsäure«, »Übermangansäure« u. s. w. gewählt, um den höheren Sauerstoffgehalt in der Verbindung anzudeuten. Während aber dem Chlor, beziehungsweise dem Mangan, in diesen Fällen tatsächlich eine Säurefunktion zukommt, kann von einem sauren Charakter des höheren Titanoxyds nicht die Rede sein. Es ist bisher nicht eine einzige Verbindung des sechswertigen Titans bekannt, in welcher dasselbe als Säure fungiert, vielmehr tritt es in all' den oben dargestellten Präparaten, im Phosphat sowohl wie im Azetat, sowie in seinen schwefelsauren und salzsauren Lösungen ausschliesslich als Base auf. Dass auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien zu derartigen Lösungen Titan in Lösung gehalten wird (bei Gegenwart von genügend Wasserstoffsuperoxyd) beruht meiner Ansicht nach weniger auf der Bildung von übertitansaurem Ammonium oder Alkali, als vielmehr auf der Bildung von löslichen

Doppelsalzen, wozu das Titan vermöge seiner Übergangsstellung vom basischen zum sauren Charakter im periodischen System leicht neigt. Überdies kann als ein Beweis hierfür die Löslichkeit des Phosphats im überschüssigen Ammoniumphosphat angesehen werden. Demnach dürfte es, ganz abgesehen davon, dass Bezeichnungen wie »essigsaure oder phosphorsaure Übertitansäure« wenig chemisch klingen, infolge des vorwiegend basischen Charakters des höheren Oxyds zweckmäfsiger sein, demselben lediglich die Bezeichnung »Trioxyd« beizulegen. Wenn auch das Trioxyd selbst in freiem Zustande nicht beständig ist, so existiert doch nach den Untersuchungen Classen's allem Anschein nach das Hydrat davon.

Zusammenfassung.

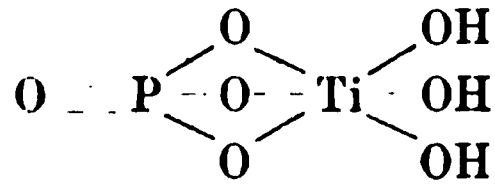
1. Die Übertitansäure verhält sich in allen ihren Reaktionen ebenso wie Wasserstoffsuperoxyd; sie unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass ihre Reaktionen etwas weniger energisch verlaufen.

2. Bei Gegenwart einiger organischer Reduktionsmittel, wie Ameisensäure und Oxalsäure, lässt sich Wasserstoffsuperoxyd durch die Chromsäure-Äther-Reaktion nicht nachweisen, dagegen ungehindert durch die Titansäure-Reaktion.

3. Die Oxydation der Titansäure, das heisst die Überführung des vierwertigen Titans in das sechswertige, beruht auf einer Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds.

4. Es existiert ein Azetat des sechswertigen Titans, welches in hohen Temperaturen unbeständig, in niederen dagegen beständig ist; es ist gelb gefärbt, löslich in allen Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, unlöslich in Essigsäure. Dies Azetat zeigt beim Erhitzen ausgeprägte explosive Eigenschaften.

5. Es existiert ferner ein Phosphat des sechswertigen Titans von der Formel:



In höheren Temperaturen ist dasselbe unbeständig, in niederen dagegen beständig; es ist gelb gefärbt, löslich in sämtlichen Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, unlöslich nur in Essigsäure. Im Gegensatz zu allen anderen Titanniederschlägen lässt es sich sehr gut filtrieren und auswaschen.

Trennung und Bestimmung von Beryllium.

Von

Charles L. Parsons und **S. K. Barnes.**[1])

Die Trennung des Berylliums von anderen Elementen bietet nur dann Schwierigkeiten, wenn Aluminium und Eisen zugegen sind. Das Beryllium wird nämlich in letzter Linie stets mit dem Aluminium abgeschieden; seine Bestimmung in einem derartigen Gemenge haben wir uns daher zur Aufgabe gemacht.

Zur Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium sind mancherlei Methoden in Vorschlag gebracht worden; die am häufigsten angewandte beruht auf der Löslichkeit seines Hydroxyds in Ammoniumkarbonat; unglücklicher Weise löst dieses auch etwas Aluminium- und Eisenhydroxyd. Zuerst benutzte Vauquelin[2]) im Jahre 1798 Ammoniumkarbonat zu diesem Zweck, allein seine erste Trennungsmethode stützte sich auf die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Kalilauge und Ausfällen desselben durch Kochen. Gmelin[3]) und Schaffgotsch[4]) arbeiteten beide nach derselben Methode; sie ist aber nichts weniger als genau. Scheerer[5]) brachte zuerst die Entfernung der letzten Spuren von Eisen aus der Ammoniumkarbonatlösung mittels Schwefelammoniums in Vorschlag.

Berthier[6]) empfahl als Reagens Ammoniumsulfit; dass diese Methode wertlos war, wies Böttinger[7]) nach. Im Jahre 1850 schlug Rivot[8]) das Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrom vor; das Eisen wurde so zu Metall reduziert und konnte dann mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden; auch aus der Gewichtsabnahme liess sich seine Menge ermitteln. Debray[9]) veröffentlichte eine Trennungsmethode, die auf der Einwirkung von Zink auf das Gemenge der beiden Sulfate beruhte; das Aluminium wurde dabei als basisches Sulfat ausgefällt.

1) Aus dem Englischen übersetzt von der Redaktion.
2) Ann. de chim. **26**, 155.
3) Annalen d. Physik (Pogg.) **50**, 175.
4) Ebenda **50**, 183.
5) Ebenda **56**, 479.
6) Ann. de chimie et de phys. (3) **7**, 74.
7) Annalen d. Chemie (Liebig) **51**, 397.
8) Ann. de chimie et de phys. (3) **30**, 188.
9) Ebenda (3) **44**, 1.

Die Methode ist aber niemals quantitativ ausgestaltet worden. Joy[1]) gab eine vergleichende Studie über alle zu jener Zeit vorgeschlagenen Methoden heraus.

Gibbs[2]) empfiehlt im Jahre 1864 zum ersten Male die Anwendung von Fluornatrium zur quantitativen Trennung des Aluminiums von Beryllium und Pollak[3]) zeigt. dass die Fluorid-Trennung ausserordentlich scharf ist. Cooke[4]) verflüchtigt das Eisen nach der Reduktion im Wasserstoffstrom in einem Strom von Chlorwasserstoffsäuregas. Havens und Way[5]) erreichen dasselbe ohne vorherige Reduktion des Oxyds. Rössler[6]) bewerkstelligt die Trennung des Berylliums von kleinen Mengen von Aluminium durch Fällung mit Ammoniumphosphat bei Gegenwart von Zitronensäure. Vincent[7]) benutzt Dimethylamin zur Fällung der Berylliumsalze und zeigt, dass der Aluminiumniederschlag in einem Überschuss des Fällungsmittels löslich ist. Eisen verhält sich dabei wie Beryllium. Renz[8]) bestätigt diese Tatsache, zeigt, dass das Gleiche vom Methyl-, Äthyl- und Dimethylamin gilt und bezeichnet die Resultate als quantitativ genau. Zimmermann[9]) kehrt im Jahre 1887 zu der alten Kalilauge- und Sulfit- oder Thiosulfatmethode zurück, ohne sie weiter auszugestalten. Scheier[10]) im Jahre 1892, Atkinson und Smith[11]) 1895 und schliesslich Burgass[12]) 1896 trennen Eisen quantitativ von Beryllium mittels Nitroso-β-naphtols. Lebeau[13]) fällt das Eisen in salpetersaurer Lösung mit Ferrocyankalium, entfernt dieses mit Kupfernitrat und den Überschuss an Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Hart[14]) entfernt den grössten Teil des Eisens sowohl wie des Aluminiums durch sorgfältige Fällung der Sulfate mit Natriumkarbonat,

1) American Journal of Sci. (2) **36**, 83.
2) Ebenda (2) **37**, 346.
3) Trans. Royal Dublin Soc. (2) 1904, 139.
4) American Journal of Sci. (2) **42**, 78.
5) Ebenda (4) **8**, 217.
6) Diese Zeitschrift **17**, 148.
7) Bull. Soc. chim. **33**, 157.
8) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 2751.
9) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **15**, 285.
10) Chemiker-Zeitung **16**, 420.
11) The Journal of the American Chemical Society **17**, 688.
12) Zeitschrift f. angew. Chemie **9**, 596.
13) Comptes rendus **121**, 641.
14) The Journal of the American Chemical Society **17**, 604.

da das Beryllium infolge der grossen Löslichkeit seines Hydroxyds in seinem eigenen Sulfat zuletzt ausfällt. Havens [1]) gründet eine quantitative Trennung des Berylliums von Aluminium auf die Unlöslichkeit von wässrigem Aluminiumchlorid in einer Mischung von Salzäure und mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigtem Äther. Haber und van Oordt [2]) lösen basisches Berylliumazetat in Chloroform, wobei Aluminium- und Eisenazetat zurückbleiben. Myers [3]) entfernt das Eisen auf elektrolytischem Wege aus einer schwach sauren Lösung der Sulfate unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Parsons und Robinson [4]) gründen eine Trennung des reinen basischen Berylliumazetats von anderen Azetaten auf seine leichte Löslichkeit in heissem Eisessig und seiner relativen Unlöslichkeit in demselben Reagens in der Kälte.

Eine qualitative Untersuchung, die der eine von uns vor einigen Monaten ausführte, ergab die Tatsache, dass Berylliumhydroxyd leicht, sofort und augenscheinlich vollständig von Aluminium- und Eisenhydroxyd getrennt wird durch kurzes Kochen in einer gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat. In dem abgeschiedenen Berylliumniederschlag konnte nach Havens [5]) Methode keine Spur von Aluminium nachgewiesen werden, und das weisse Berylliumhydroxyd oder seine salzsaure Lösung zeigte kaum eine Spur von Farbe. Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, festzustellen, ob es nicht möglich sei, diese Reaktion streng quantitativ auszugestalten.

Lösungen von reinem Aluminiumchlorid und reinem Berylliumchlorid wurden hergestellt und analysiert. Es liess sich voraussehen, dass wir bei unsern Versuchen, durch Fällung des Berylliums als Hydroxyd mit Ammoniak gut stimmende Resultate zu erhalten, auf Fehlerquellen stossen würden. Nach einigen Versuchen ergab sich, dass das Berylliumhydroxyd, wenn es kein Ammoniumchlorid mehr enthält, in den kolloidalen Zustand übergeht, wenn man es mit reinem Wasser wäscht, und zwar viel rascher als das bekanntlich beim Aluminium der Fall ist. Durch Zufügen einer kleinen Menge von Ammoniumazetat zum Waschwasser wurde diese Schwierigkeit sofort behoben, und es wurden ohne

---

[1]) American Journal of Sci. (4) **4**. 111.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **40**, 465.
[3]) Ebenda **26**, 1124.
[4]) The Journal of the American Chemical Society **28**, 555.
[5]) loco citato.

Schwierigkeit selbst in stark ammoniakalischer Lösung gut übereinstimmende Resultate erhalten. Kleine Mengen von Berylliumhydroxyd haften noch fest an den Wandungen des Fällungsgefässes an. Nachdem dieselben auf mechanischem Wege so gut wie möglich entfernt sind, muss das Gefäss mit etwas verdünnter Salpetersäure behandelt und das gelöste Beryllium wieder ausgefällt werden. Das durch Glühen des Hydroxyds erhaltene Berylliumoxyd ist ziemlich hygroskopisch und muss daher mit den üblichen Vorsichtsmafsregeln gewogen werden.

Trennung und Bestimmung.

Die Methode gründet sich darauf, dass Aluminium- und Eisenhydroxyd in einer 10-prozentigen, siedenden Natriumbikarbonatlösung völlig unlöslich sind, während das Berylliumhydroxyd in ihr vollkommen löslich ist. Aus der benutzten Aluminiumlösung wurde das Aluminiumhydroxyd durch die siedend heisse, gesättigte Natriumbikarbonatlösung vollständig gefällt, während die Berylliumlösung auf Zugabe derselben Lösung völlig klar blieb. Das verwendete Natriumbikarbonat bestand aus kleinen Kristallen und enthielt nur eine Spur von normalem Karbonat, wie mit Phenolphtaleïn nachgewiesen wurde.

Teile der Lösungen von Beryllium- und Aluminiumchlorid, welche die zur Analyse üblichen Mengen enthielten, wurden abgewogen und aus dem Wägeglas in reine Bechergläser von Jenaer Glas von 250 *cc* Inhalt übergespült; in diesen wurde die Trennung vorgenommen.

Die Lösung wurde auf etwa 100 *cc* verdünnt, so genau wie möglich mit Ammoniak neutralisiert und mit 10 *g* festem Natriumbikarbonat versetzt. Die Lösung muss natürlich kalt sein, da sonst hierbei Schäumen eintritt.

Die Bechergläser wurden mit Uhrgläsern bedeckt gehalten, um Substanzverlusten durch das während des Erhitzens entweichende Gas vorzubeugen; die Lösung wurde so rasch wie möglich zum Sieden erhitzt und nicht länger als eine Minute im Sieden erhalten. Das Kohlendioxyd ist nicht viel eher entwichen, als bis die Siedetemperatur nahezu erreicht ist, falls die Lösungen neutral sind; die Gasentwicklung darf nicht irriger Weise als Sieden angesehen werden.

Die Lösung wurde nun durch Einsetzen in kaltes Wasser abgekühlt, nach dem Abkühlen filtriert und zwei- oder dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde auf dem Filter in möglichst wenig Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Lösung in dem vorher benutzten

Becherglas aufgefangen. Die Lösung wurde auf 100 *cc* verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert, in derselben Weise wie vorher nochmals mit Natriumbikarbonatlösung gefällt, abgekühlt, filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die beiden Filtrate wurden vereinigt. In den vereinigten Filtraten kann man nach dem Auswaschen eine Trübung wahrnehmen, so dass es den Anschein hat, als ob Aluminiumhydroxyd mit durchgegangen wäre; das ist aber nicht der Fall. Vielmehr rührt die Trübung von dem Verdünnen der starken Natriumbikarbonatlösung mit Wasser her. Das Aluminiumhydroxyd wurde wieder in Salzsäure (1 : 1) gelöst, mit Ammoniak gefällt und in der üblichen Weise bestimmt. Diese doppelte Fällung ist nötig, weil es fast unmöglich ist, alles Natriumbikarbonat aus dem gelatinösen Niederschlag auszuwaschen.

Das Filtrat der doppelten Fällung, welches das Beryllium gelöst enthält, wurde in einem bedeckten Becherglase sorgfältig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei besonders dafür Sorge getragen wurde, dass durch das entweichende Gas kein mechanischer Verlust entstand. Kurz bevor die Lösung neutral war, fiel ein Teil des Berylliums als Hydroxyd aus, ging aber bei Zusatz von mehr Säure sofort wieder in Lösung. Zur Entfernung des Kohlendioxyds und um die Bildung von Ammoniumkarbonat zu vermeiden, wurde die Lösung gekocht, mit Ammoniak gefällt und nochmals zum Sieden gebracht; der Niederschlag wurde nach dem Absetzen filtriert und mit Ammoniumazetatlösung chlorfrei gewaschen. Das Berylliumhydroxyd wurde verascht, bis zur Gewichtskonstanz, die leicht erreicht wird, geglüht und als Berylliumoxyd gewogen.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

Al_2O_3		BeO		Gesamtsumme	
Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
0,1252	0,1266	0,0818	0,0810	0,2070	0,2076
0,1323	0,1336	0,0795	0,0781	0,2118	0,2117
0,0942	0,0957	0,0573	0,0563	0,1515	0,1520
0,0869	0,0881	0,0610	0,0588	0,1479	0,1469
0,0907	0,0945	0,0629	0,0594	0,1536	0,1539

Die Resultate fallen beim Aluminiumoxyd leicht zu hoch aus und entsprechend niedrig beim Berylliumoxyd, während die gefundene Gesamtsumme mit den theoretischen Werten genau übereinstimmt. Das Aluminiumhydroxyd zeigt nämlich, wie zu erwarten war, Neigung, etwas

Berylliumhydroxyd mit einzuschliessen. Durch Auswaschen des ersten und des zweiten Niederschlags mit heisser Natriumbikarbonatlösung wurde versucht, das Berylliumhydroxyd zu entfernen. Dies schien auch zu gelingen, obwohl immer noch kleine Mengen von dem Aluminiumhydroxyd-Niederschlag zurückgehalten wurden, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Al_2O_3		BeO		Gesamtsumme	
Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
0,0840	0,0849	0,0646	0,0642	0,1486	0,1491
0,0740	0,0749	0,0680	0,0676	0,1420	0,1425
0,2059	0,2055	0,0972	0,0977	0,3031	0,3032
0,6152	0,6167	0,0372	0,0348	0,6524	0,6515
0,1327	0,1346	0,3125	0,3107	0,4452	0,4453
0,1368	0,1386	0,3050	0,3031	0,4418	0,4417
0,6233	0,6250	0,0730	0,0714	0,6963	0,6964

Ferner wurden Versuche angestellt, die Natriumbikarbonatlösung in Druckflaschen zu erhitzen, so dass kein Kohlendioxyd entweichen konnte, die Resultate waren aber nicht zufriedenstellend.

Bei der beschriebenen Art der Trennung wurden die Hydroxyde zuerst zusammen in der Kälte gefällt und das Berylliumhydroxyd in dem kochenden Reagens gelöst. Es schien aber das Aluminiumhydroxyd stets etwas von dem festen Berylliumhydroxyd einzuschliessen, so dass das Reagens auf dieses nicht einwirken konnte. Dieses war besonders bei Gegenwart verhältnismäfsig grosser Mengen von Aluminiumhydroxyd der Fall.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit wurde folgender Versuch angestellt: Die siedend heisse Lösung der Chloride wurde zu einer fast siedenden Lösung von Natriumbikarbonat zugegeben; diese enthielt so viel von dem Reagens, dass das Flüssigkeitsgemisch nahezu 10 % Natriumbikarbonat enthielt. Das Ganze wurde zum Sieden erhitzt und eine halbe Minute im Sieden erhalten, abgekühlt und wie früher behandelt. Durch diese Maſsnahme wurde nur das Aluminium als Hydroxyd gefällt und es wurde weniger Beryllium mechanisch zurückgehalten. In diesem Falle wurden grössere Mengen von Aluminium zur Anwendung gebracht als vorher. Die folgenden Zahlen geben nur die beim Beryllium gefundenen Werte, das Aluminium wurde nicht zur Wägung gebracht.

BeO	
Angewandt	Gefunden
0,1311	0,1307
0,1424	0,1415
0,2522	0,2515
0,0671	0,0664
0,0642	0,0631

Um die Anwendbarkeit der Methode bei Gegenwart von Eisen zu zeigen wurde Ferrichlorid in wechselnden Mengen, sowohl viel als auch wenig zu Gemischen von Aluminium- und Berylliumchlorid zugegeben, mit etwas Salpetersäure gekocht, um sicher alles zu oxydieren und das Ganze in der vorher beschriebenen Weise behandelt. Die vereinigten Hydroxyde von Eisen und Aluminium betrugen das vielfache des vorhandenen Berylliumhydroxyds. Die Trennung war eine fast vollständige. und das erhaltene Berylliumoxyd war chemisch rein.

BeO	
Angewandt	Gefunden
0,2152	0,2146
0,0911	0,0906
0,0825	0,0806
0,1020	0,0995

In Anbetracht der wohl bekannten, grossen Neigung gelatinöser Hydroxydniederschläge, wie das Aluminium- und das Eisenhydroxyd sind, andere anwesende Substanzen zurückzuhalten, lässt diese Trennung von Beryllium wenig zu wünschen übrig. Natürlich muss die Natriumbikarbonatlösung schnell zum Sieden erhitzt und nur einen Moment im Sieden erhalten werden. Wenn nämlich zuviel Kohlendioxyd entwichen ist, kann das Aluminium teilweise mit in Lösung gehen.

Zusammenfassung.

Berylliumhydroxyd muss mit Wasser ausgewaschen werden, das einen Elektrolyten (Ammoniumazetat) gelöst enthält, um zu vermeiden, dass kolloidales Hydrat durch das Filter geht.

Eine quantitative Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium stützt sich auf die Löslichkeit seines Hydroxyds in einer nahezu 10-prozentigen, siedend heissen Natriumbikarbonatlösung.

New Hampshire College Durham, N. H., 1. Juni 1906.

Über die Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe.

Von

Ragnvald Stören.

Die basischen Fällungen von Eisen, deren Ausführung unverhältnismäfsig viel Zeit und auch viel Übung vom Chemiker fordern, fallen schwer, wenn es sich um viele und schnell auszuführende Bestimmungen handelt. Zur Analyse von Schlacken, die kleine Mengen von Nickel und Kobalt oder Mangan enthalten, muss die Einwage gross sein, und man bekommt eine Menge von dem voluminösen Eisenoxydhydrat. Nach einer vorausgehenden Schwefelwasserstofffällung des Kupfers hat man dazu noch das Eisen zu oxydieren, wodurch in Verbindung mit der nachfolgenden, doppelten basischen Fällung [1]) die Flüssigkeit mit Ammoniaksalzen gesättigt wird.

Um diesen Nachteilen zu entgehen, ist es natürlich, dass man versucht, Nickel (Kobalt, Mangan) zu fällen, anstatt das Eisen [2]), wenn dieses letztere zum Beispiel in Schlacken überwiegend ist.

Reduktion von Nickel- und Kobaltchlorür zu Metall.

Dr. O. N. Heidenreich hat zu einer Lösung von Eisen, Kupferchlorid und freier Salzsäure metallisches Aluminium zugefügt, um Kupfer zu Metall zu reduzieren [3]), was schnell und vollständig geschieht. Es soll nun im folgenden berichtet werden, wie es sich mit der Reduktion von Nickel und Kobalt in eisenfreien und mehr oder weniger eisenhaltigen Chloridlösungen verhält, wenn Aluminium und Salzsäure zur Reduktion angewandt werden.

Zu den Versuchen wurde Nickel- und Kobaltchlorür im Verhältnis von $^9/_1$ eingewogen, was sich ungefähr wie der Gehalt von Nickel und Kobalt in einigen norwegischen Nickelerzen verhält. Versuche mit eisenfreien Lösungen und solche mit mehr oder weniger eisenchloridhaltigen wurden ausgeführt, aber mit demselben Gehalt an Nickel und Kobalt. Es zeigte sich, dass Nickel bedeutend schwerer als Kupfer zu reduzieren ist. Die Reduktion geschieht sogar nicht einmal vollständig, wenn sich in der Lösung nur Nickelchlorür befindet, und wenn der

---

[1]) Nach Fresenius braucht man nicht mehr als eine basische Fällung, indem man durch Dekantation auswaschen kann; hierdurch muss man dann besonders viel Flüssigkeit eindampfen.

[2]) Classen, diese Zeitschrift **16**, 471.

[3]) Diese Zeitschrift **40**. 15.

Aluminium- und Salzsäurezusatz zusammen mit der Temperatur erhöht wurde. Es gelang bis 99 % des reinen Nickelchlorürs zu reduzieren; die Lösung war dann von dem Aluminiumsalze so gesättigt, dass ein äusserlicher Druck keine Wirkung ausübte. Kobalt ist viel schwerer reduzierbar; nur etwa 89 % der Kobaltmenge wird zu Metall reduziert. Durch eine Beimischung von verschiedenen Quantitäten Eisenchlorid stellt sich das Verhältnis nach der Reduktion, wie die Tafel [1]) mit der graphischen Darstellung auf Seite 301 deutlich zeigt.

Verhältnis zwischen den Metallen in der Lösung			Menge des reduzierten Metalles		
Fe %	Ni %	Co %	Fe %	Ni %	Co %
98	1,8	0,2	1,76	1,28	0,10
90	9	1	5,24	7,52	0,66
70	27	3	7,12	25,11	2,32
50	45	5	8,08	42,53	4,10
20	72	8	4,10	70,56	6,86
0	90	10	0	89,18	8,87

Es geht deutlich aus der graphischen Darstellung hervor. dass der Unterschied zwischen der Reduzierbarkeit des Eisens und des Nickels zu klein ist, um die Methode zur quantitativen Trennung dieser Metalle zu benutzen. Es wird so starke Wasserstoff-Entwickelung zur Reduktion des Nickels gefordert, dass das Eisenchlorid nicht allein zu Chlorür reduziert wird, sondern zum Teil zu Metall. Diese teilweise Reduktion des Eisens rührt vielleicht auch daher, dass drei einander so nahe stehende Metalle zugegen sind; denn die Fe-Kurve zeigt auf der graphischen Darstellung nicht die Konvexität der Ni- und Co-Kurven. Die entwickelte Menge Wasserstoff reduziert zuerst Eisenchlorid zu Eisenchlorür, etwas Nickelchlorür zu Nickel, etwas Kobaltchlorür zu Kobalt und auch ein wenig Eisenchlorür zu Eisen. Im Fall viel Eisenchlorid und wenig Kobaltchlorür und Nickelchlorür zugegen sind, wird etwas Nickelchlorür während der Eisenchlorid-Reduktion zu Nickel reduziert und schliesslich nur wenig Kobaltchlorür und Eisenchlorür zu Metall, indem die Lösung schon von Aluminiumchlorid gesättigt ist durch Reduktion des Eisenchlorids. Umgekehrt, ist wenig Eisenchlorid und viel Kobaltchlorür und Nickelchlorür zugegen, so wirkt Wasserstoff

[1]) % nach dem der Einwage berechnet.

gerade deswegen mehr intensiv auf die Chlorürverbindungen, bis die Lösung mit Aluminiumchlorid gesättigt ist. Im übrigen ist das Verhältnis von der Temperatur abhängig

Graphische Darstellung.

2 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100% Ni (+Co)

98 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0% Fe

Mit Rücksicht auf Heidenreich's Methode sieht man, dass mittels des intensiven Reduktionsprozesses, wenn die Kupfermenge gross ist, immer etwas Eisen zu Metall reduziert wird. Dies ist aber ohne Bedeutung für das Resultat der Analyse; das Kupfer wird nämlich praktisch vollständig reduziert, und kleine Mengen von Eisen verhindern die elektrolytische Ausfällung von Kupfer in salpetersaurer Lösung nicht, um so weniger als man im Notfall auch Kupfer und Eisen direkt elektrolytisch trennen kann.

Wie bekannt, wird Nickel und Kobalt in ammoniakalischer Lösung elektrolytisch ausgefällt; das poröse Eisenoxydhydrat aber verhindert die Fällung.

Trennung von Mangan und Eisen.

Um die basische Fällung zu umgehen, durch welche das Manganoxydul leicht oxydiert und als basisches Hyperoxydhydrat zusammen mit dem basischen Ferrihydrat abgeschieden wird, kann man ein Verfahren anwenden, bei welchem das Eisen als Oxyd-Pulver anstatt als voluminöses Hydroxyd ausgefällt wird. Man bemisst die Einwage der Substanz nach dem wahrscheinlichen Mangangehalt so, dass man in der Regel mit 0,1 g Mn_3O_4 operiert.

Die pulverisierte Substanz wird im Platintiegel mit Pottasche (+ Soda) geschmolzen. Es bilden sich Eisenoxyd und Kaliumpermanganat. Zur Verhinderung der Oxydation (wodurch Hydroxyde gebildet werden) löst man das Salz in warmer, mit Kohlensäure gesättigter, 25-prozentiger Kalilauge auf. Das Eisenoxyd wird durch ein Asbestfilter mittels einer Saugpumpe abfiltriert, welche Operation schnell ausgeführt werden muss. Man wäscht mit Kalilauge aus. Das Filtrat wird unter Erwärmen mit Bromwasser neutralisiert und oxydiert. Mangan wird als Manganoxyduloxyd bestimmt.

3 Reihen-Versuche, mit derselben Einwage und auf dieselbe Weise ausgeführt, zeigten folgendes Resultat, indem die geschmolzene Substanz in Wasser, in 5-, 10-, 15-, 20- und 25-prozentiger Kalilauge aufgelöst wurde.

Totalgehalt	Serie I 2,517 % Mn	Serie II 6,440 % Mn	Serie III 13,223 % Mn
Aufgelöst in H_2O	0,808 % Mn	1,040 % Mn	3,800 % Mn
in KOH von 5 %	1,220 „ „	1,456 „ „	4,840 „ „
„ „ „ 10 „	2,386 „ „	3,128 „ „	6,772 „ „
„ „ „ 15 „	2,500 „ „	4,417 „ „	7,008 „ „
„ „ „ 20 „	2,510 „ „	4,183 „ „	6,526 „ „
„ „ „ 25 „	2,512 „ „	4,270 „ „	6,388 „ „

Bei den Versuchen Serie II und III wurde also nur $^1/_2$, respektive $^1/_6$ so viel Substanz als bei Serie I wiedergefunden. Hierdurch wird die Exaktheit des Resultats in demselben Grad verringert, und die Methode kann somit eigentlich nur zur Bestimmung von kleinen Mangenmengen, wie zum Beispiel in Hochofen-Schlacken, empfohlen werden.

Mit etwas Übung können jedoch mit kleinen Einwagen ausgezeichnete Resultate erreicht werden, wie man aus Serie I sehen kann:

2,517 %	Gehalt	0,005 %	Verlust
25,17 «	«	0,05 «	«

Spaltung von Sulfaten.

Man hat geglaubt, dass das bei der oxydierenden Röstung gebildete Nickelsulfat früher als das Kupfersulfat gespalten wird, also zwischen diesem und dem Eisensulfat, so dass hauptsächlich Kupfer verloren geht, wenn die ausgebrannten Röstkiese dem Regen ausgesetzt werden. Es handelt sich hier um das Rösten von dem ziemlich nickelreichen Rohstein mit einem Gehalt von 11—14 % Ni(+ Co) und 6—8 % Cu, im Verhältnis $\frac{\text{Ni}\,(+\,\text{Co})}{\text{Cu}} = \frac{1{,}8}{1}$.

Zur Untersuchung wurden Klumpen der obersten Erdlage unter den Röstkiesen benutzt, welche durch und durch schwach grün gefärbt waren. Eine abgewogene Menge wurde mit kochendem Wasser behandelt, nachdem die hygroskopische Feuchtigkeit bei 110° C. bestimmt war. Der wässrige Auszug wurde mit folgendem Resultate analysiert:

Cu	0 %
Ni(+ Co)	0,87 «
Fe	0 «
SO_3	1,19 «

93,41 % waren in Wasser unlöslich, und die Substanz enthielt:

4,15 %	Feuchtigkeit
2,56 «	Nickelsulfat + 1 aq.
100,12 %.	

Die 93,41 %, die in Wasser nicht löslich waren, wurden in Salzsäure gelöst, mit folgendem Resultate analysiert und auf die ursprüngliche Einwage berechnet.

Cu	7,20 %
Ni(+ Co)	9,20 «
Fe	35,06 «
S	0 «
Unaufgelöst (Quarz) . .	22,92 «

Das Verhältnis von $\frac{\text{Ni}\,(+\,\text{Co})}{\text{Cu}}$ ist gleich $\frac{1{,}28}{1}$. Ausschliesslich Nickel ist durch Auswaschen verloren gegangen (nicht als Ni(CO)_4, weil etwas $\text{NiSO}_4 + 7$ aq. noch im Rückstande war. Der Salzsäureauszug

zeigt, dass keine anderen Schwefelverbindungen zugegen sind. Das schwefelsaure Eisenoxydul, welches durch Oxydation gebildet ist, setzt sich durch Erwärmen um, indem sich Eisenoxydul auf Kosten der Schwefelsäure oxydiert [$2\,FeSO_4 = Fe_2SO_6 + SO_2$], und dieses wird durch weiteres Erwärmen gespalten: $Fe_2SO_6 = Fe_2O_3 + SO_3$. Die Eisenverbindung in der untersuchten Substanz muss somit Oxyd sein, die Kupferverbindung CuO, weiter NiO, CoO und $Ni(Co)SO_4 + 7$ aq. Man bekommt also bei der Umrechnung folgende Resultate:

$Ni(Co)SO_4 + 7$ aq. . .	4,1 %
Ni (+ Co) O	11,7 «
Cu O	8,9 «
Fe_2O_3	50,0 «
H_2O	2,5 «
Quarz	22,9 «
Summa . . .	100,1 %

Geht man vom Kupfergehalt aus, berechnet den Nickelgehalt nach dem Verhältnis $\frac{Ni(+Co)}{Co} = \frac{1,8}{1}$, rechnet die Metalle als Sulfide aus und rundet zu 100 % ab, so erhält man 14,5 % Ni (+ Co), ein Gehalt, der einigermafsen mit dem Gehalt des gewöhnlichen Rohsteins [Ni (+ Co) : 10,96 — 12,60 — 13,40 — 14,25] übereinstimmt.

Die Ursache dafür, dass ausschliesslich Nickel durch Auswaschen verloren ging, muss die sein, dass Nickelsulfat schwerer als Kupfersulfat, geschweige denn Eisensulfat, zu spalten ist. So wurde nach beendigter Röstung in der betreffenden Probe ein Viertel der Nickelmenge noch als Sulfat gefunden, und nach dem Auswaschen durch Regen zwei Drittel davon verloren. — Eine Umwandlung von Oxydul zu Sulfat durch Schwefelsäureanhydrid kann nicht vorgekommen sein, weil diese erst mit dem Kupfer vorgegangen sein musste.

Versuche mit Spaltung von Nickel- und Eisenoxydulfat.

Bei 300° C. geht das letzte Molekül Kristallwasser des Eisensulfats weg; bei ungefähr 400° C. wird $FeSO_4$ in $Fe_2SO_6 + SO_2$ gespalten, bei gewöhnlicher Rotglut (zirka 500° C.) wird Fe_2SO_6 in $Fe_2O_3 + SO_3$ gespalten. Darnach, bei einer Temperatur zwischen 700 und 800° C., wird das Kupfersulfat und bald auch das Nickelsulfat gespalten. Das Nickelsulfat wird also bei gewöhnlicher Gluthitze nicht gespalten, sein Kristallwasser verschwindet und lässt gelbes, wasserfreies Salz zurück, welches

bei höherer Temperatur als 700° C. in graues Ni O und SO_3 gespalten wird. Es ist bei dem Nickelsalz indes nötig, die Temperatur nur allmählich zu erhöhen, bis alles Kristallwasser entfernt ist, wegen der Affinität des Nickels zu Sauerstoff. Wenn man plötzlich erhitzt, oxydiert sich die Oberfläche des Salzes, und der Kontakt desselben mit dem Tiegel ist gestört.

Bei einer Temperatur von etwa 600° C.[1]) sollte man somit die Metalle in Fe_2O_3 und Ni (Co) SO_4 spalten können, welche letztere Verbindung sich durch Kochen mit konzentriertem Ammoniak (25 %) löst; das Eisenoxyd wird dann abfiltriert.

Mehrere Versuche mit einer Mischung von Eisen- und Nickelvitriol bestätigten dieses. Das Erwärmen geschieht am besten in einem Porzellantiegel. Zuerst wird schwach erhitzt, bis 6 Moleküle Wasser verdampft sind, dann stärker (auf etwa 300° C.), wodurch das letzte Molekül Wasser weggeht, und man eine gelbbraune Mischung von Fe_2SO_6 und $NiSO_4$ bekommt. Jetzt wird ungefähr $^1/_2$ Stunde bis zu schwachem Glühen erhitzt (die Oxydationsflamme soll den Tiegel nur leicht berühren) und der Deckel aufgesetzt. Das basische Eisenoxydulsulfat wird allmählich gespalten, und je vollständiger dieses Spalten geschieht, desto weniger braucht man auszuwaschen, indem man es mit Eisenoxydpulver zu tun hat. Der Sicherheit wegen werden die Salze zerrieben und mit einem Glasstabe umgerührt. Wenn das Wasser verdampft ist, wird das Pulver in einen Erlenmeyerkolben übergeführt und mit 10-prozentigem Ammon 15 Minuten ausgekocht. Nachdem das Eisenoxyd abfiltriert ist, wird es mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Die Resultate von Versuchen mit 4 Proben verschiedenen Gehalts $\frac{FeSO_4 + 7\,aq}{NiSO_4 + 7\,aq}$ seien hier angefügt.

	No. I		No. II		No. III		No. IV	
	Analyse	Theoret. Berechn.	Analyse	Theoret. Berechn.	Analyse	Theoret. Berechn.	Analyse	Theoret. Berechn.
Einwagen $FeSO_4 + 7\,aq$	1,2440	—	0,7668	—	1,3832	—	3,3764	—
Einwagen $NiSO_4 + 7\,aq$	1,0400	—	0,4718	—	0,4360	—	0,2940	—
Fe_2O_3 . .	0,3625	0,3578	0,2220	0,2205	0,3984	0,3979	0,9764	0,9714
Ni . . .	0,2142	0,2157	0,0968	0,0987	0,0904	0,0912	0,0582	0,0615

[1]) Die Temperatur in der Oxydationsflamme eines Bunsenbrenners ist gewöhnlich zirka 700° C.

Nach dem Auswaschen etc. wurde das Eisen als Oxyd bestimmt, aufgelöst, basisch ausgefällt und die Filtrate auf Nickel mit Cyankalium untersucht. Nach den obigen Analysen fand man in

	I	II	III	IV
Fe_2O_3	+ 0,0047	+ 0,0015	+ 0,0005	+ 0,0050
Ni	— 0,0033	— 0,0019	— 0,0008	— 0,0033

In Probe I, II und IV wurden Spuren von Nickel im Eisenoxyd nachgewiesen, in Probe III keines.

Die Filtrate wurden direkt auf Nickel nach B. Neumann[1]) elektrolytisch geprüft.

Die Spaltungstemperatur des Kupfersulfats ist der des Nickelsulfats viel zu nahe, um eine quantitative Trennung der beiden Metalle auf diese Weise möglich zu machen.

Zur Bestimmung von Nickel in Magnetkies sei folgendes bemerkt.

Die Einwage kann gross sein. Nach dem Auflösen in Lunge's Säuregemisch werden die Stickstoffverbindungen durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt. Das Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Filtrate werden gekocht und eingedampft, in einen Porzellantiegel übergeführt und die überschüssige Schwefelsäure verdampft, wodurch man als Rückstand ein Gemisch von Fe_2SO_6 und $NiSO_4$ bekommt, welches wie oben erwähnt weiter behandelt wird.

Titriermethode zur Bestimmung von Nickel und Kobalt.

Eine zweckmäfsige Methode zur Bestimmung von Nickel (+ Co)[2]) ist die folgende:

Man entfernt das Kupfer durch Schwefelwasserstofffällung und das Eisen durch basische Fällung, und zwar wird kohlensaures Ammon als Fällungsmittel benutzt.[3]) Nachdem die Filtrate der basischen Fällung

---

[1]) Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle 1897, S. 116.

[2]) Bei grösseren Nickelgehalten gibt die Elektrolyse (mit ammoniakalischem Elektrolyt) keine exakten Resultate. Bei einem Totalgehalt, der durch die Reduktions-Methode zu 14,47 % Ni (+ Co) bestimmt und auch theoretisch berechnet war, wurden nach 5 Elektrolysen 13,91 % Ni (+ Co) erhalten. Das Kobalt wurde ganz ausgefällt.

[3]) Essigsaures Natron ist unbrauchbar, ebenso Mennige.

eingedampft sind, werden die Salze in kochendem Wasser aufgelöst, nach Neutralisation filtriert, um kleine Mengen von Kieselsäure und Eisen zu entfernen, in einen Erlenmeyerkolben übergeführt, abgekühlt und mit einer absolut eisenfreien, 10—20-prozentigen Cyankaliumlösung [1]) titriert, die auf Nickel eingestellt ist.[2]) Sind grosse Mengen von Ammoniaksalzen[3]) und wenig Nickel (+ Co)-Salze in der Lösung, so wird die Ausfällung von $Ni(CN)_2$ erschwert, ja sogar verhindert. In solchem Falle soll man essigsaures Natron zusetzen, mit Schwefelwasserstoff fällen und die Ammoniaksalze abfiltrieren. Nach Auflösung von Schwefelnickel in Salpetersäure, wird die Flüssigkeit etwas eingedampft, neutralisiert und titriert.

Das grünlich weisse $Ni(CN)_2$ wird nicht immer sogleich gefällt, wenn viel Flüssigkeit und Ammoniaksalze zugegen sind; man muss dann beständig umschütteln, selbst nachdem die Trübung eingetreten ist. Die Auflösung des Niederschlages durch den geringsten Überschuss des Fällungsmittels geschieht ziemlich schnell, meistens augenblicklich, indem sich das komplexe Salz Cyannickel-Cyankalium $K_2Ni(CN)_4$ bildet.

In Betreff der Konzentration der Nickellösung, die meistenteils von der Menge der Ammoniaksalze abhängt, seien folgende Zahlen angeführt.

Verschiedene Gehalte				Verhältnis $\frac{Fe,\ Al_2O_3}{Ni}$	Konzentration		
Ni (+Co)	Al_2O_3	Fe			Einwage *g*	Nickellös. *cc*	KCN-Lösg. %
43,48	—	10.60	.	¼ Fe : 1 Ni	1	50	10
10,85	—	54.50	Stein	5 Fe : 1 Ni	3	50	12
5,27	—	59.05		10 Fe : 1 Ni	4	50	15
1,50	3,22	60,00	Schlacken	42 (Fe + Al) : 1 Ni	10	25	20
0,30	9,20	43,60		170 (Fe + Al) : 1 Ni	20	25	20

Bei Bestimmung von geringen Mengen ist die Methode nicht anwendbar.

[1]) Lecocuvre, Berg. u. Hüttenm. Zeitung 1895.
[2]) Mit metallischem Nickel (98,5 % Ni).
[3]) Freies Ammon verhindert die Fällung.

Über die jodometrische Bestimmung von Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd.

Von

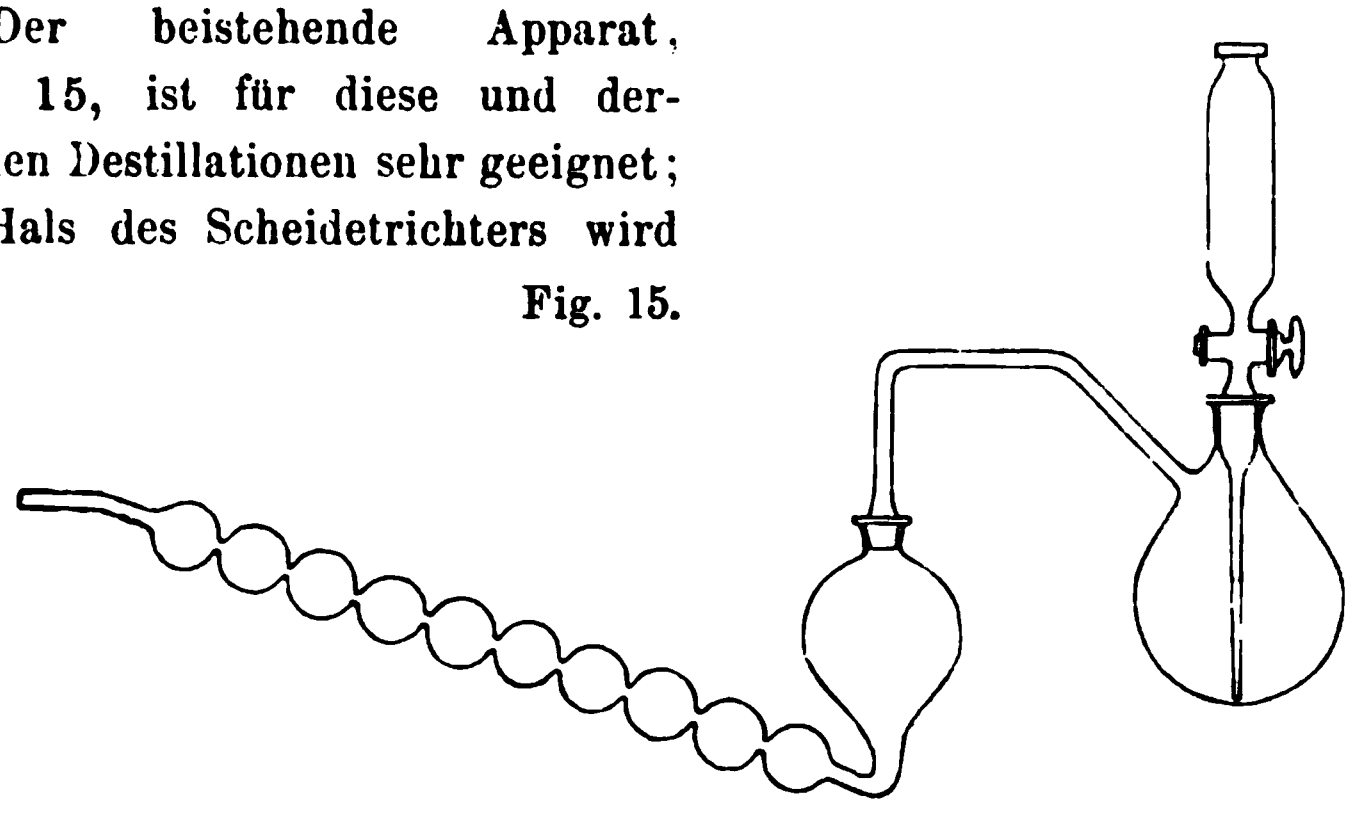
V. Farsöe.

Bei der Wertbestimmung von Braunstein, Mennige und Chromaten wird häufig die Bunsen'sche Destillation mit konzentrierter Salzsäure verwendet: diese Methode gibt sehr zuverlässige und übereinstimmende Resultate, bietet aber, der starken Chlorwasserstoffabsorption wegen und der hierdurch bewirkten Neigung zum Zurücksteigen, einige Schwierigkeiten in der Ausführung, die bei der folgenden Methode völlig vermieden werden. Ferner ist die Analyse von schwachen Chlorat- oder Chromatlösungen nicht direkt ausführbar, indem man erst die Lösung sehr weit konzentrieren muss.

Zur Destillation verwende ich ein Gemisch von Bromkalium und verdünnter Schwefelsäure, das, wie ich später erfuhr, von Holverscheidt[1]) zur Bestimmung der Vanadinsäure benutzt worden ist. Die zu untersuchende Substanz wird mit 1—2 *g* Kaliumbromid und einem Gemisch von 20 *cc* konzentrierter Schwefelsäure und 80 *cc* Wasser destilliert.[2]) Das frei gemachte Brom wird von einer Jodkaliumlösung absorbiert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert; während der ganzen Operation wird ein Kohlensäurestrom durch den Kolben hindurch geleitet.

Der beistehende Apparat, Figur 15, ist für diese und dergleichen Destillationen sehr geeignet; der Hals des Scheidetrichters wird mittels eines Stopfens mit Zuleitungsrohr für Kohlensäure verschlossen.

Fig. 15.



[1]) Dissertation, Berlin 1890; diese Zeitschrift **35**. 82.
[2]) Bei Lösung: 20 *cc* H_2SO_4 und 80 *cc* Wasser + Lösung.

Das Brom wird sehr leicht und vollständig frei gemacht, und die ganze Dauer der Destillation beträgt nur 15—20 Minuten. Die verwendete Schwefelsäure wird von dem frei gemachten Bromwasserstoff gar nicht reduziert; bei einem Kontrollversuche, der fünf Viertelstunden dauerte, wurden nur unbestimmbare Spuren von Jod frei gemacht.

Die folgenden Analysen werden zeigen, dass die Methode sehr genaue und übereinstimmende Resultate liefert.

In einem Gemisch von Kaliumdichromat und Alaun wurde der Chromsäuregehalt teils durch Destillation teils durch direkte Titrierung bestimmt. Die Ergebnisse waren:

	CrO_4 %
Destillation	39,50
„	39,42
„	39,46
„	39,43
„	39,51
„	39,42
Direkte Titrierung . .	39,44
Rechnung	39,47

Die Chlorsäure wurde in einer Lösung von Kaliumchlorat zur Kontrolle durch Fällung mit Silbernitrat nach Reduktion mit schwefliger Säure bestimmt. Die Analysen ergaben:

	ClO_3 %
Destillation	0,04838
„	0,04835
„	0,04841
Gewichtsanalytisch . .	0,04848

Das Hyperoxyd im Braunstein wurde teils mit Salzsäure, teils mit Bromkalium und Schwefelsäure destilliert, und beide Verfahren lieferten genau dasselbe Resultat.

	MnO_2 %
Destillation mit KBr und H_2SO_4	81,56
„	81,60
„	81,58
„	81.67
Destillation mit HCl . . .	81,72

Die Bleisuperoxydbestimmung [1]) wurde durch Titrierung mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat nach Lux [2]) und durch jodometrische Titrierung nach Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumazetat nach der Methode von Diehl [3])-Topf [4]) kontrolliert. Die Resultate waren:

	PbO_2 %
Destillation	96,66
„	96,73
„	96,72
Titrierung nach Lux . . .	96,61
Titrierung nach Diehl-Topf	96,53

Die Genauigkeit lässt also nichts zu wünschen übrig, und die Methode hat sich im Unterrichtslaboratorium seit zwei Jahren als sehr gut bewährt.

Chemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt,
Kopenhagen, August 1906.

---

[1]) Diese Zeitschrift **19**, 153.

[2]) Hier verwendet man am besten zirka 20-prozentige Salzsäure der Schwerlöslichkeit des Bleisulfats wegen.

[3]) Dingler's polyt. Journal **246**, 196; diese Zeitschrift **19**, 306.

[4]) Diese Zeitschrift **26**, 296.

Zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der modifizierten Finkener'schen Methode.

Von

H. Neubauer.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Bonn.)

Unter dieser Überschrift ist vor einigen Wochen in dieser Zeitschrift eine Abhandlung von M. Kling und O. Engels erschienen[1]), worin diese beiden Autoren ihre Erfahrungen mit der von mir angegebenen Methode der Kalibestimmung[2]) mitteilen. Ich bin den beiden Kollegen für ihre ausführlichen Untersuchungen besonders deshalb dankbar, weil sie dadurch wieder das Interesse auf eine Methode lenken, die sicherlich mehr Beachtung verdient, als ihr bisher zuteil geworden ist. Kling und Engels haben aber auch an dem Verfahren einige Änderungen angebracht, die ich einer Besprechung unterziehen muss, da ich sie nicht alle für Verbesserungen halte.

Die erste Abänderung wird im Text nicht hervorgehoben, ergibt sich aber aus den Abbildungen. Sie besteht darin, dass das zum Reduzieren dienende Gas erst gewaschen wird. Ich habe das Durchschicken durch die Waschflasche nur als ein Mittel benutzt, um die Stärke des Gasstromes zu messen, aber dann das Gas direkt in den Tiegel geleitet. Schon seit langer Zeit verfahre ich noch einfacher so, dass ich das ausströmende Gas zunächst anzünde und den Hahn so einstelle, dass die aus dem Tonröhrchen austretende Flamme etwa 2 *cm* lang wird. Dann bringe ich die Flamme durch kurzes Zusammenkneifen des Schlauches zum Verlöschen und bin damit zum Einleiten in den Tiegel fertig. Das Einschalten der Waschflasche ist unnötig, weil das Gas keine Bestandteile enthält, die durch Waschen erst entfernt werden müssten, aber auch unzweckmäfsig, weil beim raschen Arbeiten die Gefahr einer Explosion nicht ausgeschlossen ist.

Kling und Engels haben kein Vertrauen, dass die Reduktion durch das Erhitzen im Leuchtgasstrom auch mit aller Sicherheit quantitativ verläuft, und glühen deshalb noch nachträglich stark über einem grossen Brenner. Die Reduktion durch Leuchtgas vollzieht sich jedoch

---

[1]) **45**, 315 (1906).

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 481 (1900); Landw. Vers.-Stationen **57**, 461 (1902); diese Zeitschrift **43**, 14 (1904).

überaus schnell, wie man sich leicht überzeugen kann. Wenn man auf das durch eine Flamme nur mäfsig erwärmte Kaliumplatinchlorid im offenen Tiegel einen schwachen Gasstrom richtet, so tritt augenblicklich ausgedehnte Schwärzung ein. Wenn Kling und Engels bei bestimmten Kalisalzen die Reduktion nicht immer vollständig haben verlaufen sehen, so kann der Grund nur in zu hoher Erhitzung liegen, die das Salz rasch zur Sinterung oder gar zum Schmelzen bringt. Dann kann das Gas nicht mehr zu dem überkrusteten Platinsalz gelangen, und seine Wirkung muss unvollständig bleiben. Ich habe aber ausdrücklich vorgeschrieben, den Tiegel nur ganz schwach zu erhitzen, »dass der angesetzte Platinschuh in der Mitte nur eben sichtbare, ganz dunkele Rotglut zeigt«. Verwendet man Tiegel ohne Schuh, so kann man die Flamme noch weiter mäfsigen. Eine unvollständige Reduktion hat man auch bei dieser schwachen Erwärmung nicht zu befürchten, da sie schon bei 200° schnell und glatt verläuft. Die Flammen, die eine der Abhandlung von Kling und Engels beigegebenen Abbildungen zeigt, sind viel zu gross. Bei einer so unzweckmäfsigen Arbeitsweise verbrennt ein grosser Teil des zur Reduktion bestimmten Gases ungenutzt, und man hat dann allerdings nötig, die Reduktion durch stärkeres Glühen zu vervollständigen, wobei die Salzmasse zusammenschmilzt und dadurch in einen Zustand übergeht, der ihre spätere Lösung erschwert. Ich muss daher vor dieser Abweichung von meiner klaren und leicht erfüllbaren Vorschrift eindringlich warnen.

Dagegen ist die Behandlung mit erwärmter starker Salpetersäure auf dem Wasserbade sehr zweckmäfsig. Wie ich schon früher mehrfach hervorgehoben habe [1]), ist die Verwendung kalter, stark verdünnter Säure nur als ein Notbehelf mit Rücksicht auf den Asbest angegeben worden, der die Einwirkung starker Säure nicht ohne Gewichtsverlust aushält. Seit der Verwendung der Tiegel mit Platinschwammfilter fällt diese Einschränkung weg.

Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass ich bei Tiegeln, deren Filtriergeschwindigkeit nachgelassen hat, jede mechanische Nachhilfe für riskant halte und deshalb das von Kling und Engels beschriebene Verfahren nicht empfehlen kann. Häufig läuft der Tiegel deshalb schlecht, weil sich etwas Kieselsäure oder andere durch Säuren

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 501 (1900); Landw. Vers.-Stat. **57**, 468 (1902).

nicht entfernbare Stoffe eingelagert haben. Dann tut das Ausschmelzen mit Soda ausgezeichnete Dienste. Man gibt in den Tiegel einen kleinen Löffel voll Natriumkarbonat und erhitzt ohne Schuh so lange, bis das geschmolzene Salz durchdringt. Der Tiegel wird nun mit Wasser ausgekocht, ausgewaschen und schliesslich noch mit etwas Salpetersäure behandelt. Wie wir uns an den für die Phosphorsäurebestimmungen verwendeten Tiegeln überzeugt haben, die wöchentlich einmal ausgeschmolzen werden, halten diese das Verfahren dauernd ohne den geringsten Schaden aus.

Für die Kalibestimmung bei Gegenwart von Phosphaten und Ammonsalzen, also in gemischten Düngemitteln, empfehle ich die durch Kochen mit Wasser hergestellte Lösung nicht mit Ammoniak und Ammonkarbonat, sondern mit dünner Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion zu versetzen und den Überschuss an Kalziumhydroxyd durch Zugabe von Oxalsäure wieder auszufällen. Die Verwendung der Kalkmilch hat vor der des Ammonkarbonats verschiedene Vorteile, von denen ich die folgenden hervorhebe: Die Kalkmilch greift das Glasgefäss, in dem sie aufbewahrt wird, nicht stark an. Fürchtet man aber, dass nach einigem Stehen Alkalien aus dem Glase gelöst sein könnten, so hat man nur nötig, die über dem Hydroxydbrei stehende Lösung mehrmals zu erneuern. Diese leichte Reinigung ist bei dem Ammonkarbonat nicht möglich. Da man den Ammonsalzgehalt der Flüssigkeit beim Arbeiten mit Kalkmilch nicht erhöht, fällt die Phosphorsäure viel vollständiger aus als bei der Verwendung von Ammonkarbonat, und die nach dem Eindampfen verbleibende, weit geringere Salzmasse trocknet meist schon auf dem Wasserbade so gut aus, dass man das nachfolgende Erhitzen zum Verjagen der hier sehr kleinen Ammonsalzmenge viel sorgloser vornehmen kann, ohne Verluste durch Verknistern befürchten zu müssen. Dass die Verwendung von Kalziumhydroxyd genaue Resultate verbürgt, habe ich in meiner Abhandlung über die Bestimmung der Alkalien eingehend nachgewiesen und zugleich gezeigt, dass in Lösungen, die reich an Eisenphosphat sind, durch die Ammonkarbonatfällung auch etwas Kali mit niedergeschlagen wird.[1])

Das Verfahren der Kalibestimmung in Mischdüngern, das ich für das empfehlenswerteste halte, ist also das folgende:

---

[1]) Diese Zeitschrift **43**, 19 (1904).

10 *g* Substanz werden in einem Maſskolben von 500 *cc* mit etwa 300 *cc* Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und so viel dünner Kalkmilch versetzt, bis eben deutliche Rotfärbung eintritt. Nach einigen Minuten wird so viel Oxalsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit entfärbt wird und die rote Farbe auch beim Umschwenken nicht wiederkehrt. Man nimmt zweckmäſsig etwa normale Säure (63 *g* auf 1 *l*). Nach dem Abkühlen, Auffüllen und Mischen wird filtriert. Vom Filtrat werden 25 *cc*, entsprechend 0,5 *g*, in einer Platinschale eingedampft und schwach, bis fast zum Glühen, weiter erhitzt zur Entfernung der Ammonsalze. Der Schaleninhalt wird mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, auf dem Wasserbade digeriert, gegebenen Falles auch etwas zerrieben, bis ausser einigen leichten Gips- und Kieselsäureflocken alles gelöst ist. Der Salzsäurezusatz ist wesentlich, da sonst die Bestimmung zu niedrig ausfällt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale filtriert, mit Platinchlorid eingedampft und weiter genau so behandelt, wie ich es für die Kalibestimmung in den Kalisalzen angegeben habe. Wenn man nach der Reduktion des Platins den Tiegel mit heisser, etwa 10-prozentiger Salpetersäure behandelt, wird die geringe Menge Gips mit aller Sicherheit aufgelöst, so dass man schon beim ersten Wägen über die Reinheit des Platins beruhigt sein kann.

Wenn man statt der oben angegebenen 10 *g* nur 9,622 *g* Substanz abwägt, sonst aber ganz nach der vorstehenden Vorschrift verfährt, so erspart man sich bei der Ermittelung des Ergebnisses jede Berechnung, denn dann ist die Anzahl der gewogenen Zentigramme Platin gleich dem prozentischen Kaligehalt der Substanz.

Eine neue Bestimmungsmethode der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden.

Von

E. Riegler.

Das Prinzip der Methode gründet sich auf folgende Tatsachen:

1. Die Jodide werden mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung derart oxydiert, dass die betreffenden Jodate entstehen [1]):
$$JK + 2\,KMnO_4 + H_2O = JO_3K + 2\,KOH + 2\,MnO_2.$$
2. Behandelt man die so gebildeten Jodate mit Hydrazinsulfat, so werden sie derart reduziert, dass Stickstoff frei wird [2]):
$$2\,KJO_3 + 3\,N_2H_4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HJ + 6\,H_2O + 3\,N_2.$$

Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Gasmessröhre aufgesammelten Stickstoffes die entsprechende Menge des Jodids, respektive elementaren Jods, berechnen.

Es folgt nämlich aus obigen 2 Gleichungen, dass 1 *mg* Stickstoff entspricht 3,94 *mg* Kaliumjodid oder 3,01 *mg* elementarem Jod.

Die Zersetzung des Kaliumjodats mittels Hydrazinsulfats und das Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs wird in dem von mir beschriebenen Apparat [3]) oder auch in Knop-Wagner's Azotometer vorgenommen.

Um diese Methode zu prüfen, wurde genau 1 *g* chemisch reines Jodkalium mit Wasser zu genau 100 *cc* gelöst. und von dieser Lösung wurden aus einer Bürette bestimmte Volumina zur Bestimmung genommen.

Zu jeder Bestimmung wurde so viel Wasser gebracht, dass das Volumen etwa 40 *cc* ausmachte. Das Verfahren ist folgendes:

Die Lösung wird in ein 200 *cc* fassendes Becherglas gebracht, auf einem Drahtnetz über einer Flamme zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit werden, unter häufigem Schwenken des Becherglases, in die siedende Flüssigkeit einige Kristalle Kaliumpermanganat hineingeworfen; dies wird so lange fortgesetzt, bis die Mischung eine intensiv rote Farbe annimmt und letztere selbst nach etwa 1—2 Minuten Koch-

[1]) Péan de Saint Gilles, Comptes rendus **46**, 624; Reinige, diese Zeitschrift **9**, 39.

[2]) E. Riegler, diese Zeitschrift **41**, 414.

[3]) Diese Zeitschrift **41**, 675.

dauer nicht mehr verschwindet. Nun entfernt man das Becherglas von der Flamme und fügt zur Mischung eine Messerspitze gepulverten Traubenzucker (um den Überschuss an Kaliumpermanganat zu zerstören) und schwenkt das Becherglas mehrmals. Der braune Mangandioxyd-Niederschlag wird durch ein kleines Filterchen abfiltriert, daselbst mit Wasser gewaschen und Filtrat und Waschwasser (deren Gesamtvolumen etwa 60 *cc* ausmachen soll) in einem etwa 150 *cc* fassendem Glaskolben aufgefangen. Zu dem wasserklaren Filtrate fügt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), bis die Reaktion stark sauer wird. Man schüttelt vorsichtig, um die frei werdende Kohlensäure zu entfernen, schliesst das Kölbchen mit einem Kautschukstopfen luftdicht, schüttelt heftig durch, lüftet vorsichtig den Stopfen, um aus der Lösung der (durch das Schütteln) frei gewordenen Kohlensäure den Ausweg zu gestatten. Das Schliessen, Schütteln und Lüften wird etwa 4—5-mal wiederholt, um auf diesem Wege die in Lösung befindliche Kohlensäure zu entfernen.

In das innere Zylinderchen des Entwickelungsgefässes bringt man eine Messerspitze voll (etwa 0,5 *g*) Hydrazinsulfat und giesst nun vorsichtig in den äusseren Raum die Lösung aus dem Kölbchen.

Das Entwickelungsgefäss wird nun mit einem passenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und in ein Kühlgefäss, welches Wasser von Zimmertemperatur enthält, so tief eingesenkt, dass der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird.

Durch den Kautschukstopfen, welcher das Entwickelungsgefäss verschliesst, geht eine mit einem Glashahne versehene Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit der graduierten Bürette in Verbindung steht. Der Glashahn wird entfernt, und der untere Meniskus des Wasserspiegels in der geteilten Bürette genau auf den Nullpunkt eingestellt. Nach Ablauf von 15—20 Minuten wird der Glashahn an seiner Stelle fest eingesetzt, und zwar so, dass das Entwickelungsgefäss mit der geteilten Bürette kommuniziert.

Man nimmt nun das Entwickelungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, lässt aus der geteilten Bürette [1]) etwa 10 *cc* Wasser ablaufen und schüttelt kräftig durch; nach einigen Minuten schüttelt man wieder und wiederholt dieses Verfahren, bis der anfangs gelbe Inhalt des Entwickelungsgefässes vollständig farblos wird.

---

[1]) Im Falle man sich des Azotometers von Knop-Wagner bedient.

In dem Mafse, in welchem Stickstoff frei wird, steigt das Wasser in der ungeteilten Bürette; man muss demnach durch Öffnen des betreffenden Hahnes dasselbe ablaufen lassen. Man stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlgefäss, wartet etwa 15—20 Minuten und stellt das Wasserniveau in beiden Büretten gleich hoch; gleichzeitig liest man die Anzahl der aufgesammelten Kubikzentimeter Stickstoff, die Temperatur und den Barometerstand ab.

Das abgegebene Volumen Stickstoff wird nun unter Zuhilfenahme bekannter Tabellen in das entsprechende Gewicht umgerechnet. Wird nun dieses Gewicht [1]) mit dem Faktor 3,94 multipliziert, so erhält man die entsprechende Menge Jodkalium, oder wird es mit dem Faktor 3,01 multipliziert, so erhält man die entsprechende Menge elementares Jod in Milligrammen.

Ich will nun einige Bestimmungen, welche ich nach dieser Methode ausgeführt habe (mit bekannten Mengen Jodkalium) in folgender Tabelle anführen.

Untersuchungsmaterial: 1 *g* Jodkalium in 100 *cc* Wasser.

Jodkalium in *mg*	Stickstoff in *cc*	Temperatur	Barometer-stand	Berechnetes Gewicht Stickstoff	Gewicht Stickstoff × 3,94 = J K	Differenz in *mg*
10	2,2	19	762	2,53	9,97	— 0,03
20	4,4	19	762	5.06	19,9	— 0,10
30	6,8	22	752	7,60	29,9	— 0,1
40	8,9	19	762	10,11	40,2	+ 0,2
50	11,0	19	762	12,63	49,8	— 0,2
60	14,0	25	754	15,42	60,7	+ 0,7
80	17,6	19	768	20,36	80,2	+ 0,2
100	22,1	20	763	25,23	99,5	— 0,5
120	26,0	17	756	29,9	119,6	— 0,4
150	33,9	24	767	37,97	149,6	— 0,4
200	45,8	25	761	50,88	200,5	+ 0,5

Die grösste Menge Jodkalium, welche nach dieser Methode zu einer Bestimmung gelangen darf, soll nicht mehr als 0,200 *g* betragen, um nicht einen zu voluminösen Niederschlag von Mangandioxyd zu erhalten.

[1]) Ausgedrückt in Milligrammen.

Sollte die Lösung, in welcher eine Jodbestimmung ausgeführt werden soll, sehr wenig Jod enthalten, so muss dieselbe so weit durch Abdampfen konzentriert werden, dass die 40 *cc*, welche mittels Kaliumpermanganats zu oxydieren sind, wenigstens 0,025 *g* Jodkalium enthalten.

Sollte die Lösung, in welcher die Jodide nach obiger Methode zu bestimmen sind, Nitrite enthalten, so muss man dieselben, nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat, entfernen, weil dieselben das Hydrazinsulfat ebenfalls oxydieren und Stickstoff frei machen. Zu diesem Zwecke wird das Filtrat (nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Zerstörung des Überschusses mit Traubenzucker) angesäuert, mit 1—2 Messerspitzen Harnstoff versetzt und gekocht. Nach dem Abkühlen verfährt man weiter genau so, wie früher beschrieben wurde.

Da Chlor und Brommetalle durch Kaliumpermanganat keine Veränderung erleiden, so ist deren Anwesenheit ohne Einfluss auf die Jodbestimmung. Diese Methode ist höchst einfach, rasch ausführbar und genau.

Über den qualitativen Nachweis kolloidaler Kieselsäure.

Von

Hugo Hermann.

Während man sich früher hauptsächlich mit dem Aufsuchen der Grundstoffe und ihrer Verbindungen beschäftigte, tritt an den Chemiker heute oft die Frage heran, in welcher besonderen Form die eine oder andere Verbindung vorliegt.

Seit längerer Zeit mit der Chemie der Tone beschäftigt, suchte ich nach einem einwandfreien Verfahren, um die — wie von mancher Seite behauptet — als Träger der plastischen Eigenschaften darin enthaltene kolloidale Kieselsäure wenigstens qualitativ nachzuweisen.

Hierzu die Löslichkeit derselben in Natriumkarbonatlösung zu verwerten, schien mir nicht passend, teils weil nur sehr geringe Mengen zu erwarten waren, teils weil dieses Agens infolge seiner alkalischen Reaktion leicht hätte zersetzend auf den Ton wirken können.

Dagegen hoffte ich in dem Natriumparawolframat, das als neutrales Salz keine Nebenreaktionen erwarten liess, das geeignete Reagens zu finden. Bekanntlich entstehen aus sauren Wolframaten und kolloidaler

Kieselsäure bei andauerndem Kochen die von Marignac entdeckten Silicowolframate nach der Gleichung

$$5\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,aq + SiO_2 = 5\,Na_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,WO_3.$$

Die Salze dieser Kieselduodeziwolframsäure sind nun grossenteils sehr schwer löslich; so besonders das Caesiumsalz [1]) und die Salze der organischen Basen wie Chinolin, Strychnin, Bruzin etc.

Die Reaktion wäre nun sehr einfach durchzuführen, wenn nicht die Wolframate der genannten Basen in mineralsaurer Lösung fast ebenso unlöslich wären wie die Silicowolframate. In neutraler Lösung zu arbeiten ist aber nicht möglich, da die Salze der Kieselduodeziwolframsäure sauer reagieren und beim Neutralisieren ihrer Lösung übergehen in die Salze einer anderen Reihe nach der Gleichung

$$2\,(2\,K_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,WO_3) + 7\,K_2CO_3 = 7\,K_2O\,.\,2\,SiO_2\,.\,20\,WO_3 + 4\,K_2WO_4 + 7\,CO_2.$$ [2])

Nach mehreren Versuchen gelang es jedoch, unter Einhaltung gleicher Bedingungen, für Wolframate und Kieselwolframate eine verschiedene Reaktion zu erhalten.

Setzt man nämlich der Natriumparawolframatlösung Natriumazetat und Essigsäure zu, so wird die Fällung des Caesiumwolframates verhindert. Unter denselben Umständen erzeugt jedoch Caesiumchlorid in Silicowolframatlösung einen Niederschlag.

Ich bereitete deshalb zunächst eine Lösung aus

15 *g* Natriumazetat krist. .	A
35 *g* Wasser	
5 *g* Essigsäure (98 %) .	

10 *cc* einer 5-prozentigen Natriumparawolframatlösung, versetzt mit 1 *cc* der Lösung A, gaben auf Zugabe von 3 Tropfen einer 5-prozentigen Caesiumchloridlösung keine Fällung. Natürlich geben auch verdünntere Wolframatlösungen unter diesen Bedingungen keine Fällung.

Dagegen gibt eine Mischung von 10 *cc* einer 0,1-prozentigen Kaliumsilicowolframatlösung mit 1 *cc* Lösung A auf Zusatz von 3 Tropfen einer 5-prozentigen Caesiumchloridlösung einen sehr deutlichen, fein kristallinischen Niederschlag. Eine 0,01-prozentige Silicowolframatlösung, die ohne Azetatzusatz noch deutliche Fällung zeigte, gab nach Zusatz von Lösung A keine Fällung mehr.

---

[1]) Godeffroy: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **9**, 1363.
[2]) Kehrmann: Zeitschrift f. anorgan. Chemie **39**, 99 (1904).

Diese Verminderung der Empfindlichkeit der Reaktion ist aber nicht von Belang, da bei dem hohen Molekulargewicht der Kieselwolframsäure diese nur 2,12 % SiO_2 enthält und demnach 10 *cc* einer 0,1-prozentigen Silicowolframatlösung nur 0,0002 *g* SiO_2 entsprechen und die Reaktion ja auch mit geringeren Flüssigkeitsmengen und bei grösserer Verdünnung noch gelingt.

Ob und inwieweit die Reaktion auch für quantitative Bestimmungen sich eignet, soll Gegenstand einer besonderen Untersuchung werden.

Laboratorium für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der k. k. technischen Hochschule, Wien.

Über einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flusssäure.

Von

Ernst Deussen.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie d. Universität Leipzig.)

An quantitativen Bestimmungsmethoden von Schwefelsäure neben Flusssäure sind folgende bekannt. Die eine rührt von Ehrenfeld [1]) her, der gefunden hatte, dass sich Fluorbaryum, nicht aber schwefelsaurer Baryt, in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Kalziumdichromat quantitativ umsetzt in Baryumchromat und Kalziumfluorid; der Chromatverbrauch wird durch Titration ermittelt, worauf man durch eine einfache Rechnung die Sulfatmenge finden kann. Die Werte für Schwefelsäure fallen nach den Angaben von Ehrenfeld regelmäfsig ein wenig zu hoch aus. Ob diese Methode übrigens auch bei Gegenwart von geringen Mengen Schwefelsäure brauchbar ist, ist nicht ganz sicher.

Die andere Bestimmungsmethode ist für technische Zwecke von Stahl [2]) ausgearbeitet worden und nur dann brauchbar, wenn Metalle oder organische Bestandteile wie Guttapercha in der Flusssäure nicht enthalten sind. Man verfährt hierbei so, dass man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flusssäure in einer gewogenen Platinschale bei 100° verdampft. Der etwa verbleibende Rückstand wird auf Schwefelsäure berechnet.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1905, S. 440.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 225; diese Zeitschrift **36**, 697.

Ein qualitativer Nachweis von Schwefelsäure neben Flusssäure ist mir nicht bekannt; bekannt ist ein solcher nur in Form einer Vorprobe in der qualitativen Analyse, wo Sulfate in der üblichen Weise auf Kohle vor dem Lötrohr zu Sulfiden reduziert werden. Wie Fluor-Verbindungen diese Reduktion beeinflussen, ist noch nicht untersucht worden. Dass eine Beeinflussung stattfindet, wird weiter unten gezeigt werden.

Dieser Reduktionsvorgang wurde zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure neben Flusssäure ausgearbeitet. Nun ist durch eine Arbeit von C. Brückner[1]) nachgewiesen worden, dass bei diesen Vorgängen sich neben Sulfid geringe Mengen Thiosulfate, Sulfite und so weiter bilden. Der qualitative Nachweis von Schwefelsäure als Sulfid wird dadurch nur wenig beeinträchtigt, mehr dagegen die quantitative Bestimmung; sie schien nur dann durchführbar, wenn vergleichbare Versuchsbedingungen gewählt wurden. Dieses Problem gelang zur Zufriedenheit.

Qualitativer Nachweis von Schwefelsäure neben Flusssäure.

Der qualitative Nachweis gestaltet sich in folgender Weise. Die zu untersuchende Flusssäure wird mit möglichst wenig Natriumbikarbonat in einer Platinschale bei 100° zur Trockne verdampft und dieser Trockenrückstand mit so viel kalzinierter Soda gut verrieben, dass das Pulver gegen Lackmus alkalisch reagiert. Dieses Pulver, das an Gewicht nicht mehr als 0,5 *g* betragen darf, wird auf einem quadratischen Stücke guten Filtrierpapiers von zirka 4 *cm* Seitenlänge mit zerzupftem Filtrierpapier vermengt. Das Ganze wird nun fest zusammengerollt, und zwar so, dass das Untersuchungsobjekt den mittleren Teil des Papierröllchens einnimmt, wobei man die beiderseitigen Enden des Röllchens so ineinander dreht. dass ein Substanzverlust nicht eintreten kann. Dieses Papierröllchen wird mit einem am Glasstabe sitzenden Platin- oder blanken Eisendrahte (von angemessenem Querschnitte) derart umwickelt, dass der Draht mindestens in 3—4 Windungen das Untersuchungsobjekt umgibt. Das Papierröllchen wird nun in den inneren Flammenkegel einer mit Ligroin gespeisten Lötrohrlampe eingeführt und unter häufigem Wenden in axialer Richtung so lange erhitzt, bis das ganze geschmolzen ist. Die Schmelze wird mit kaltem Wasser fein zerrieben. Selbst bei chemisch kaum nachweisbaren Spuren von Sulfid macht sich

---

[1]) Über die Reduktion von Sulfaten. Monatshefte f. Chemie 26, 675 (1905).

hierbei doch ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, der zur Orientierung dienen kann. Nach Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird die deutlich alkalisch reagierende Lösung zur Prüfung auf vorhandenes Sulfid mit einer angemessen verdünnten Bleiazetatlösung versetzt, die mit Essigsäure angesäuert ist. Eine Braun- bis Gelbfärbung der Flüssigkeit zeigt dann, ob Sulfide zugegen sind. Hierbei gibt die Intensität der Färbung bereits einen Anhalt, ob viel oder wenig Sulfid, beziehungsweise Sulfat, vorliegt. Dass Ligroin, Natriumkarbonat und so weiter frei von Schwefelverbindungen sein müssen, ist selbstverständlich.

Quantitative Bestimmung.

Dieselbe schliesst sich dem qualitativen Verfahren im grossen und ganzen an. Man braucht nur die Bleisulfidfärbung mit einer solchen zu vergleichen, die durch Reduktion einer Mischung von Fluorid und Sulfat von bekanntem Schwefelgehalt entstanden ist, und ermittelt dann die Schwefelmenge kolorimetrisch. Hierbei sind folgende Punkte bezüglich der Versuchsanordnung genau zu beachten. Für die Genauigkeit der Bestimmung ist es zunächst erforderlich, dass die Vergleichsmischung, aus Natriumfluorid und Natriumsulfat (sicc.) bestehend, möglichst denselben Fluorgehalt wie das Untersuchungsgemisch besitzt, da wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, Fluornatrium die Reduktion des Sulfats zu Sulfid beeinträchtigt.

	Mischung aus Na_2SO_4 1 aq. + Na F	Färbung
1.	0,00025 *g* SO_4 + 0,0 *g* Na F + 0,3 *g* Na_2CO_3	dunkelbraun
2.	0,00025 « « + 0,2 « « + 0,2 « «	hellbraun
3.	0,00025 « « + 0,4 « « + 0,1 « «	gelb

Ferner darf die Vergleichsmischung nicht durch mechanisches Vermengen von Natriumfluorid und Natriumsulfat mit einander hergestellt werden, sondern durch Lösen dieser Salze in Wasser und Eindampfen zur Trockne. Nur durch Überführen in den Ionenzustand erreicht man eine gleichmäfsige Verteilung der beiden Bestandteile. Schliesslich ist es angebracht, jedesmal ein- bis zwei Kontrollbestimmungen nebenher auszuführen.

Aus dem eben Angeführten ergibt sich folgendes. In Anbetracht des Einflusses von Fluor auf den Reduktionsvorgang wird man bestrebt sein, den Fluorgehalt bei qualitativen Prüfungen wie bei quantitativen Bestimmungen

nach Möglichkeit herabzudrücken. Dies geschieht am besten so, dass man den erwähnten Zusatz von Natriumbikarbonat zu der zu prüfenden Flusssäure auf 0,1 *g* und wo möglich weiter herabsetzt. Dadurch wird die Empfindlichkeit namentlich des qualitativen Nachweises gesteigert. Handelt es sich um Fluoride in fester Form wie Na Fl, Na Fl Fl H, K Fl, bei denen die Reduktionsmethode auch anwendbar ist, so lässt sich natürlich eine Verminderung des Fluorgehaltes nicht herbeiführen. Man nimmt in diesem Falle eine Substanzmenge von 0,2 bis 0,3 *g* in Arbeit. Kommen Schwermetalle in Betracht, so wird man durch Erhitzen dieser Metalle mit etwas Sodalösung das eingedampfte Filtrat in dem angegebenen Sinne weiter behandeln.

Als Beweismaterial für die Brauchbarkeit der oben geschilderten Reduktionsmethode diene folgendes. Es gelang mir, in der durch ihre Reinheit bekannten Kahlbaum'schen Flusssäure von etwa 47 %, die in Paraffinflaschen aufbewahrt wird, einen SO_4-Gehalt von 0,001 % nachzuweisen. Ich glaube, dass durch diese Angabe die Empfindlichkeit der Methode nicht besser illustriert werden kann, eine Genauigkeit, die bislang nicht erreicht werden konnte. Ferner war es möglich, in einem als rein bezogenen Natriumbifluorid von Merck einen Gehalt von 1 % SO_4 festzustellen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Eine Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure in der atmosphärischen Luft teilen M. Balló und J. Röszényi[1]) mit. Die Verfasser hatten früher vorgeschlagen, die schweflige Säure in der Luft mit Hilfe von Jod zu bestimmen. Es stellte sich aber bei näherem Studium der Verhältnisse heraus, dass das Jod zu flüchtig ist, und dass

---

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 424.

man dieser Fehlerquelle auch nicht durch Vorschaltung einer mit Hyposulfit beschickten Vorlage entgegenwirken kann. Die Methode musste deshalb aufgegeben werden. Die Verfasser empfehlen nun als Absorptionsmittel das Wasserstoffsuperoxyd; dasselbe vermag in einer Verdünnung, welche einer $^1/_{100}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung entspricht, die schweflige Säure quantitativ zu oxydieren, ohne dass man irgend welche Verluste erleidet. — Bei der Ausführung der Methode leitet man innerhalb einer Zeit von $1^1/_2$ — 2 Stunden zirka 100 *l* Luft zunächst durch ein Baumwollfilter, um sie von organischen Stoffen zu befreien, und dann durch die mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllten Absorptionsgefässe. Die unzersetzte Menge desselben wird mit eingestellter Chamäleonlösung zurücktitriert. Von anderen Oxydationsmitteln ist Chromsäure nicht anzuraten, während C. v. Than mit einer $^1/_{100}$-Normal-Jodsäurelösung gute Resultate erzielte. Sie zersetzt sich bei weitem nicht so rasch wie das Wasserstoffsuperoxyd und lässt sich äusserst scharf jodometrisch bestimmen.

Es folgen nun noch Bemerkungen über den hygienisch zulässigen Gehalt des Leuchtgases an Schwefeldioxyd. Balló schliesst sich den in den Vereinbarungen Deutscher Nahrungsmittelchemiker Heft III, S. 108 gemachten auf Luft bezüglichen Angaben an und erklärt demnach eine Menge von 80 *g* Schwefel in 100 Kubikmetern Leuchtgas als unbedingt unzulässig, möchte aber die unterste Grenze, von der ab bereits eine Beanstandung eintreten soll, noch niedriger als in den Vereinbarungen angegeben, (0,02 $^0/_{00}$ schweflige Säure) gesetzt haben.

Eine neue Auslaufflasche wird von der Firma: Ilmenauer Glashüttenwerke, Möller, Jungwirth und Griebel, Ilmenau[1]) in den Handel gebracht. — Den Verschluss dieses Gefässes bildet ein eingeschliffener Stopfen, dessen unterer Teil zwei seiner Länge nach verlaufende und sich diametral gegenüber liegende Kanäle aufweist. Mit den Ausmündungen dieser korrespondieren bei passender Stellung des Stopfens einerseits eine in die Wandung des Flaschenhalses gebohrte Öffnung und andrerseits eine an diesen angeschmolzene Auslaufschneppe oder eine trichterförmige Auslaufröhre. — Aus derselben wird stets — gleichgiltig ob das Gefäss völlig oder nur teilweise mit Flüssigkeit gefüllt ist — diese in einem gleichmäfsigen Strom fliessen, welcher durch entsprechendes Bedecken des Luftloches mit dem Finger

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 365

zu regulieren ist. — Wird der Stopfen um 90° gedreht, so ist der Inhalt des Gefässes vor jedem Eindringen der Luft geschützt.

Über einen Extraktionsapparat für grössere Mengen von Pflanzenpulver und dergleichen berichtet C. E. J. Lohmann[1]). — An die untere Mündung eines beiderseits offenen, birnförmigen Glasgefässes ist eine kleine Kugel angeblasen, welche sich in ein an der Spitze etwas ausgezogenes Ausflussröhrchen fortsetzt. Ein eingeschobener Glashahn vermittelt die Kommunikation zwischen beiden. Das Ausflussröhrchen ist fernerhin von einem unterhalb des Hahnes an geschmolzenen, weiteren Glasrohre umgeben, welches unten offen ist und durch eine seitlich angebrachte Röhre mit dem oberen Teile des grossen Behälters in Verbindung steht. Mittels eines durchbohrten Stopfens wird der Apparat auf einen Kolben von zirka $1\,^1/_2\,l$ Inhalt aufgesetzt. Nachdem man die untere Mündung des birnförmigen Gefässes mit einem trocknen Wattebausch bedeckt hat, schüttet man, je nach der Grösse des Apparates und der Beschaffenheit der Substanz, $^1/_4$—$^1/_2\,kg$ des betreffenden Pflanzenpulvers hinein und giesst bei geöffnetem Hahn von der Extraktionsflüssigkeit eine solche Menge hinzu, dass die Substanz völlig durchfeuchtet wird. Beginnt sodann die Lösung aus dem Ausflussröhrchen zu tropfen, so füllt man den Kolben weiterhin bis zu $^1/_3$ seines Inhalts mit dem Extraktionsmittel an. Nach Aufsetzen eines Rückflusskühlers auf die obere Öffnung des grossen Behälters erhitzt man die in dem Kolben befindliche Extraktionsflüssigkeit zum Sieden. Man muss darauf achten, dass das Pulver bei der Extraktion stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt, und die Stellung des Hahns so regulieren, dass stets gleiche Mengen des Lösungsmittels aus dem Extraktionsgefäss ab- und durch Kondensation aus dem Kühler wieder in jenes zufliessen. Aus der Farbe der im Ausflussrohre befindlichen Flüssigkeit ist annähernd ein Schluss auf den Grad, bis zu welchem die Extraktion gediehen ist, zu ziehen.

Der Apparat wird von Arno Haak, Jena, angefertigt.

Ein Bunsenventil aus Glas empfiehlt R. L. Steinlen[2]) als Ersatz für die bisher gebräuchliche Vorrichtung, welche bekanntlich aus einem mit einem Schlitz versehenen und durch einen Glasstab verschlossenen Gummischlauch besteht. Derselbe erleidet nach Ansicht des Verfassers bei den stattfindenden Operationen, zum Beispiel Reduktionen, infolge

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 365.

[2]) Chemiker-Zeitung **28**, 1051.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

der Einwirkung der heissen und oft sauren Dämpfe eine Zersetzung, welche eine Verunreinigung der in Arbeit befindlichen Substanz hervorrufen oder die Wirksamkeit des Ventils herabsetzen kann. An das Glasrohr, welches die Gase aus dem Zersetzungskolben abführt und auf diesem mittels eines durchbohrten Stopfens aufsitzt, ist oberhalb desselben eine Kugel angeblasen; sie ist bestimmt, die durch die Dämpfe mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten. Aus ihr werden die Gase durch eine Glasröhre entfernt, welche in senkrechter Richtung die Wandung der Kugel durchsetzt und im Innern dieser kurz rechtwinklig umgebogen ist. Ausserhalb derselben erfährt das Rohr eine Verjüngung, nach welcher es sich wieder auf eine kleine Strecke hin erweitert. In diesem Raum nun befindet sich eine als Ventil dienende, an einem Stiel befestigte Glaskugel, welche mittels Schliffs in jene Einschnürung passt und auf diese Weise die Röhre von obenher luftdicht abzuschliessen vermag, sobald nach dem Erkalten des Kolbeninhalts der Druck der atmosphärischen Luft auf ihr ruht. Um diesem eine grössere Angriffsfläche darzubieten, ist der Stiel des Ventils oberhalb der Kugel kolbenförmig breit gedrückt. Soll der Kolben nun geöffnet werden, so zieht man mittels eines am Stiel angebrachten Knopfes die Kugel zurück.

Der Apparat wird von der Firma Fr. Hugershoff, Leipzig, geliefert.

Das Prinzip des beschriebenen Glasventils benutzt der Verfasser auch bei einer Reduzierflasche.

Bei dieser ist der Verschluss nicht (wie oben angenommen) durch einen Gummistopfen, sondern durch ein gläsernes Verbindungsstück bewirkt. Diese Vorrichtung hält der Verfasser besonders in solchen Fällen für angebracht, in denen durch lang andauerndes Kochen ein Gummistopfen angegriffen werden könnte.

Als spezielle Eigentümlichkeit der Reduzierflasche ist weiter hervorzuheben, dass bei ihr das Ventil in einer kleinen Wanne angeordnet ist, wodurch man, wie unten angegeben, einen wesentlich dichteren Abschluss erzielen kann.

Das die Dämpfe aus dem Kolben ableitende Rohr ist mit einem breiten Glasrand versehen, welcher auf den etwas erweiterten Hals der Kochflasche luftdicht eingeschliffen passt. Um zu verhüten, dass dieser Aufsatz infolge Stossens der kochenden Flüssigkeit sich emporhebt, kann er auch mittels eines Bajonettverschlusses auf dem Kolben befestigt werden. Das Ableitungsrohr durchsetzt sodann den Boden einer kleinen

Wanne, für welche es gleichzeitig als Träger dient, und wendet sich oberhalb ihres Randes im Bogen abwärts. Kurz unter der Biegung befindet sich, wie bei dem oben beschriebenen Apparat, eine Einschnürung, an welche sich dann der das gestielte und eingeschliffene Kugelventil enthaltende Raum anschliesst. Dieses wird am Herausfallen aus letzterem durch einen am Stiel angebrachten Wulst verhindert, welcher wiederum einen Haken trägt. Das Ventil schliesst sich nach dem Aufhören des Kochens infolge der beim Abkühlen in dem Kolben eintretenden Luftverdünnung von selbst. Will man einen, namentlich für längere Zeit, sicheren Abschluss herstellen, so wird nach Beendigung des Versuchs die das Ventil umgebende Wanne mit Wasser gefüllt. Dieses steigt, während der Kolben sich abkühlt, in den Ventilraum, reisst die Kugel mit sich und drückt sie in den Schliff hinein. Der auf diese Art hergestellte Verschluss schützt den Apparat tagelang vor dem Eindringen der Luft. Soll der Kolben geöffnet werden, so zieht man mittels des erwähnten Hakens das Kugelventil zurück, worauf die Luft eindringen kann.

Der Apparat ist von der Firma Fr. Hugershoff, Leipzig, zu beziehen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen liegen mehrere Veröffentlichungen vor. W. Schulte[1]) teilt eine Abänderung seiner bekannten Methode[2]) mit. Bei dieser wird es als lästig empfunden, dass die beim Auflösen des Eisens in verdünnter Salzsäure frei werdenden Gase unter Ausschluss von Luft geglüht werden müssen, damit auch der in Form organischer Verbindungen auftretende Schwefel als Schwefelwasserstoff erhalten wird. Nach Schulte's neuer Mitteilung genügt es übrigens schon, die entwickelten Gase durch ein dünnes Ton- oder Porzellanröhrchen von nur etwa 20 *cm* Länge und 5—7 *mm* äusserer Dicke zu leiten und dieses in der Mitte durch einen einzigen Bunsenschen Breitbrenner zu erhitzen. Der Glühprozess kann jedoch auch vollständig ausgeschaltet und dadurch die Methode wesentlich vereinfacht

---

[1]) Stahl und Eisen **26**, 985.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 250 (1904).

werden, wenn man zum Auflösen des Eisens ganz konzentrierte Salzsäure benutzt.

Schon C. Reinhardt[1]) hat bei der Schwefelbestimmung im Eisen die Anwendung starker Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht empfohlen, durch welche auch die Schwefelverbindungen schwer zersetzbarer Roheisensorten möglichst vollständig zerlegt werden sollten. Dann hat W. Schindler[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass es bei der Bestimmung des Schwefels im Eisen erforderlich sei, zum Auflösen desselben starke Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht anzuwenden, wenn der Schwefelgehalt nicht zu niedrig ausfallen soll. Für diese Behauptung lieferte Schindler den Beweis durch Mitteilung der Analysenergebnisse von zwei Eisensorten, die einerseits in verdünnter, andererseits in starker Salzsäure aufgelöst wurden. In einer neuen Arbeit weist C. Reinhardt[3]) nochmals darauf hin, dass sich Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht am besten zum Auflösen des Eisens eignet, und dass es lediglich an der Konzentration der Säure liegt, wenn man ohne Einschaltung eines Glührohrs zu niedrige Resultate erhält.

Auch J. Petrén[4]) hat gefunden, dass die Konzentration der Salzsäure von wesentlichem Einfluss ist, indem Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht höhere Werte gibt, als solche von 1,12 spezifischem Gewicht. Um richtige Resultate zu erhalten, löst man entweder stark kochend mit verdünnter Salzsäure oder kalt in konzentrierter Säure. In letzterem Falle bilden sich keine organischen Schwefelverbindungen, und man braucht daher keinen Glühofen. Bei Verwendung von verdünnter Säure bilden sich um so weniger organische Verbindungen, je heftiger man im Kochen erhält. Philipps hatte angenommen, dass die organische Schwefelverbindung Methylsulfid ist, was von Schulte in so weit bestritten wird, als die Verbindung nach seinen Beobachtungen nicht ausschliesslich Methylsulfid sein kann. Petrén nimmt an, dass schon im Eisen organische Schwefelverbindungen vorhanden sind, die beim Kochen mit Säure gespalten werden.[5])

---

[1]) Stahl und Eisen **10**, 430.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 11.
[3]) Stahl und Eisen **26**, 799.
[4]) Jernkontoret Annaler 1905; Stahl und Eisen **26**, 544.
[5]) Hier muss auch auf die Arbeiten von Walters und Miller und von G. T. Dougherty (diese Zeitschrift **45**, 54) hingewiesen werden, welche die Eisenspäne in einem nicht oxydierenden Gasstrom, beziehungsweise in einem offenen, lose mit einem Stück Filtrierpapier bedeckten Porzellantiegel erhitzen und dann mit verdünnter Salzsäure ohne Glührohr allen Schwefel als Schwefelwasserstoff erhalten.

Schulte hat nun gleichfalls festgestellt, dass beim Auflösen der Eisensorten in viel starker Salzsäure praktisch kein organischer Schwefel entweicht. Nach seiner Erfahrung lassen sich ohne den Glühprozess ganz befriedigende Resultate erzielen, wenn man zum Auflösen von 10 *g* Eisen wenigstens 100 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht verwendet und diese anfangs kalt, später unter ganz gelindem Erwärmen einwirken lässt. Eine geringere Säuremenge lässt den Zweck nicht ganz erreichen, da durch den teilweisen Verbrauch der Säure eine gewisse Schwächung derselben eintritt. Bei Anwendung stärkster und reichlich bemessener Säure wird demnach das Glührohr überflüssig, dagegen muss der in erheblicher Menge entweichende Chlorwasserstoff auf dem Wege zu der Kadmiumazetatlösung durch Einschalten einer Waschflasche beseitigt werden, die destilliertes Wasser enthält und zugleich Kochflasche ist. Der Apparat, der die hier erforderlichen Bedingungen erfüllt, und den Schulte schon seit längerer Zeit mit bestem Erfolge benutzt hat, ist in Figur 16 abgebildet und ohne weiteres verständlich.[1]) Die aus

Fig. 16.

dem Apparate entweichenden Gase können entweder ins Freie geführt oder durch Einleiten in Silberlösung unschädlich gemacht werden.

Bei Ausführung eines Versuchs bringt man zunächst in die Vorlage F 32—35 *cc* der Kadmiumazetatlösung (25 *g* Kadmiumazetat, oder 5 *g* Kadmiumazetat und 20 *g* Zinkazetat unter Zufügen von 250 *cc* Eisessig zu 1 *l* gelöst) und giesst in die Waschflasche E 160 *cc* destilliertes Wasser. Von dem gut zerkleinerten Eisen bringt man dann 10 *g* in den Auflösungskolben A, setzt den an der Schliffstelle vorher nass gemachten Hahntrichter nebst Gasentbindungsröhre dicht darauf und setzt nun den Apparat so zusammen, wie es die Abbildung zeigt. Der Dreiweghahn D, dessen Gebrauch angenehm, aber nicht durchaus nötig ist, bekommt eine solche Stellung, dass die Verbindung zwischen dem Auflösungskolben A und der Waschflasche E hergestellt ist. Hierauf lässt man durch den Glockentrichter 100 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in drei Portionen so einfliessen, dass die Gasentwicklung nicht zu stürmisch wird. Man schliesst hierbei den Hahn B so frühzeitig, dass die Trichterröhre vollständig gefüllt bleibt, damit später in den Auflösungskolben nicht noch Luft eintreten und keine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch sich bildendes Eisenchlorid stattfinden kann. Geht die Gasentwicklung nach dem Zusetzen der letzten Säuremenge zu langsam, was meistens schon nach 2—3 Minuten der Fall ist, so schiebt man den mit Luftregulierung, Stern und Schornstein versehenen Bunsenbrenner C unter den Auflösungskolben. Der obere Rand des Brenners, an dessen Schlauch sich zweckmäfsig eine Quetschschraube befindet, soll etwa 6 *cm* von dem Boden des Auflösungskolben entfernt sein, und die Flamme soll ohne Luftzufuhr anfangs nicht mehr als 0,7 *cm* Höhe haben. Wenn durch die Waschflasche E in der Sekunde 3 bis 4 Gasblasen hindurchgehen, ist die Erwärmung ausreichend. Das Gelingen des Versuchs bleibt indessen auch bei ziemlich flotter Gasentwicklung gesichert, man hat nur darauf zu achten, dass der Inhalt des Kolbens A während des Auflösungsprozesses möglichst kühl und die Salzsäure bis zur beendeten Auflösung möglichst stark bleibt. Die Höhe der Flamme, die man vorteilhaft immer weiss brennen lässt, ist also den Verhältnissen anzupassen, sie wird nach Bedarf allmählich gesteigert

---

[1]) Der Apparat ist von der Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn a. Rh., zu beziehen; die Glasteile werden mit 11 Mark berechnet.

und zuletzt bis auf 3,5 *cm* gebracht. Bei dieser Flammenhöhe wartet man die vollständige Auflösung des Eisens ab und erhöht, wenn die Gasblasen nur noch höchst selten oder gar nicht mehr kommen, die Gasflamme auf 7—8 *cm*, wobei man ihr so viel Luft zuführt, dass sie nur oben noch etwas weiss brennt. Zugleich öffnet man am Glockentrichter den Hahn B, damit bei einer zufälligen Abkühlung des erhitzten Kolbens die Flüssigkeiten aus den Gefässen E und F nicht zurücksteigen können. Die Eisenlösung gerät bald in mäfsiges Sieden und nach etwa 3 Minuten wird sich die Schutzkugel J warm anfühlen; von diesem Zeitpunkt an wird das Kochen dann noch 5 Minuten fortgesetzt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Hahn B geöffnet ist, schiebt man nun den Brenner unter die Waschflasche E und dreht sofort den Dreiweghahn quer, damit der Inhalt der Waschflasche nicht zurücksteigen kann. Sobald auch dieser in mäfsiges Sieden geraten ist und die Schutzkugel bei H sich etwas warm anfühlt, lässt man noch etwa 5 Minuten mäfsig weiter sieden, wobei der Inhalt der Vorlage stark erwärmt wird, was keineswegs schadet. Ist die Azetatlösung fast siedend heiss geworden, und ist sie in dem Ansatz G 2 bis 2,5 *cm* gestiegen, so sind die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus dem Waschwasser ausgetrieben. Man nimmt nun die Vorlage ab und lässt in diese 5 *cc* einer Kupfersulfatlösung einfliessen, die im Liter 120 *g* kristallisierten Kupfervitriol und 120 *cc* reine konzentrierte Schwefelsäure enthält. Das entstehende Schwefelkupfer wird auf ein Filter gebracht und mit kaltem, oder auch mit angewärmtem Wasser ausgewaschen.

Um das ausgewaschene Schwefelkupfer in kürzester Zeit in Kupferoxyd überzuführen, drückt man das Filter nebst dem Sulfid zwischen den Fingern ganz flach und legt es flach in ein gewogenes Platinschälchen. Man erhitzt erst fünf Minuten lang über einer Flamme sehr schwach, dass das Filter verkohlt und schliesslich verbrennt, und röstet nun bei Rotglut noch mindestens zwei Minuten lang. Zuletzt glüht man eine Minute bei bedecktem Schälchen stark, damit auch ein geringer Gehalt an Kupfersulfat in Kupferoxyd übergeführt wird. Das Glühen des Schwefelkupfers kann nach diesen Grundsätzen auch recht gut in einem Porzellanschälchen und bei Anwendung eines Muffelofens geschehen. Aber immer muss man anfangs schwache, dann mittlere und zuletzt starke Hitze anwenden, um ein gutes Ergebnis zu erzielen. Das Gewicht des reinen Kupferoxyds ergibt durch Multiplikation mit 0,4030 das Gewicht des sämtlichen, beim Auflösen des Eisens flüchtig

gewordenen Schwefels. Die Bestimmung des Schwefels kann bei mangelnder Substanz auch mit 5 *g* derselben ausgeführt werden. Zum Auflösen des Eisens genügen dann 50 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und in die Waschflasche kommen nur 100 *cc* Wasser; im übrigen bleibt das Verfahren das gleiche.

Das vorstehende Verfahren erlaubt bei einiger Übung die Ausführung einer gewichtsanalytischen Schwefelbestimmung im Eisen innerhalb eines Zeitraumes von zwei Stunden und hält nach den von dem Verfasser mitgeteilten Analysenresultaten den Vergleich mit einer guten Oxydationsmethode vollkommen aus.[1])

C. Reinhardt[2]) beschreibt eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Schwefels im Eisen, die wie das vorstehende Verfahren auf der Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff durch Auflösen des Eisens in Salzsäure von 1,19 spezifischem Gwicht beruht. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischer Kadmiumazetatlösung aufgefangen, das abfiltrierte Kadmiumsulfid mit einer titrierten Jodlösung unter Zusatz von Salzsäure behandelt und der Jodüberschuss mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Der erforderliche Apparat wird in folgender Weise zusammengestellt. Als Entwicklungskolben dient ein $^3/_4$ *l* fassender, etwas weithalsiger Erlenmeyerkolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch welchen ein 100 *cc* fassender Scheidetrichter mit seitlichem Ansatzrohr und ein schief abgeschnittenes Kondensationskugelrohr führt. An das seitliche Ansatzrohr des Trichters ist ein Wasserstoffapparat angeschlossen, aus welchem das durch alkalische Bleilösung zu reinigende Wasserstoffgas zugeführt werden kann, während der in schräger Richtung abwärts gerichtete Teil des Kondensationsrohrs mit einem etwa 300 *cc* fassenden Absorptionskölbchen verbunden ist, das zur Aufnahme der Kadmiumlösung dient. Das Absorptionskölbchen hat Gummistopfenverschluss mit Zu- und Ableitungsrohr und steht mit einem Bleiring belastet in einem mit Wasser gefüllten, gläsernen Kühlgefäss. An das Kölbchen ist noch ein Kontrollzylinder mit ammoniakalischer Kadmiumlösung angeschlossen, aus welchem die Gase ins Freie geführt werden. Die erforderlichen

[1]) Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen darf auch beim Auflösen des Eisens in Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht nicht unterlassen werden, den ungelöst bleibenden Rückstand durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Schwefel zu prüfen. (H. W.)

[2]) Stahl und Eisen **26**, 799.

Schläuche sind sämtlich von schwarzem Patentgummi. Mit einem Wasserstoffentwickler lassen sich bequem zwei Schwefelbestimmungsapparate verbinden.

Bei Anwendung der Methode sind die folgenden Lösungen erforderlich: 1. Kadmiumazetatlösung. 20 *g* Kadmiumazetat werden bei gewöhnlicher Temperatur in 1000 *cc* 10-prozentigem Ammoniak gelöst und durch ein doppeltes Faltenfilter in eine Standflasche filtriert. 2. Jodlösung. 10 *g* chemisch reines Jod und 20 *g* Jodkalium werden zusammen in 100 *cc* Wasser gelöst, durch ein Glaswoll-Asbestfilter in eine Standflasche von braunem Glase filtriert und auf 2000 *cc* verdünnt. 3. Thiosulfatlösung. 25 *g* chemisch reines Natriumthiosulfat werden in 1000 *cc* Wasser gelöst und in eine Standflasche von braunem Glase filtriert. Sämtliche Standflaschen haben Gummistopfenverschluss mit Heberrohr und Luftzuführungsrohr, beziehungsweise Blaserohr, bei der Jodlösung ist letzteres mit einem U-Rohr versehen, das mit 10-prozentiger Natronlösung getränkte Koksstückchen enthält. 4. Haltbare Stärkelösung. 5 *g* fein geriebene Reisstärke behandelt man in einem 1 *l* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben mit 50 *cc* Wasser, setzt unter Umschwenken 25 *cc* Natronlauge (250 : 1000) zu und übergiesst mit 500 *cc* Wasser. Man erhitzt unter Umschwenken zum Sieden, vermischt die abgekühlte Lösung mit 400 *cc* Wasser und filtriert. 5. Alkalische Bleilösung. 50 *g* kristallisiertes Bleiazetat werden in 500 *cc* Wasser und 10 *cc* 50-prozentiger Essigsäure unter Erhitzen gelöst und filtriert; von dieser Lösung werden 100 *cc* mit 150 *cc* Natronlauge (250 : 1000) versetzt und durch Erwärmen wieder zur klaren Lösung gebracht.

Um das Verhältnis der Thiosulfatlösung zu Jodlösung festzustellen, misst man mit einer Bürette 20—30 *cc* Jodlösung ab, gibt ein aschenfreies Filter von 11 *cm* Durchmesser, dann 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) und 200 *cc* Wasser hinzu. Nach tüchtigem Umschwenken titriert man mit Thiosulfat, zuletzt unter Zufügen von 5 *cc* Stärkelösung, bis zur vollständigen Entfärbung, wobei man etwas übertitrieren muss. Sobald das Filter weiss geworden ist, titriert man mit Jodlösung bis eben zur Blaufärbung. Wenn auch das Filter keinen Einfluss auf das Resultat ausübt, hält es der Verfasser doch für richtiger, die Titerstellung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Bei Ausführung eines Versuchs bringt man 5 *g* Roheisen oder 10 *g* Stahl in den Zersetzungskolben, gibt 10 *cc* Wasser hinzu und verteilt das Material durch Umschwenken gleichmäfsig. Nachdem man dann

gewordenen Schwefels. Die Bestimmung des Schwefels kann bei mangelnder Substanz auch mit 5 *g* derselben ausgeführt werden. Zum Auflösen des Eisens genügen dann 50 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht und in die Waschflasche kommen nur 100 *cc* Wasser; im übrigen bleibt das Verfahren das gleiche.

Das vorstehende Verfahren erlaubt bei einiger Übung die Ausführung einer gewichtsanalytischen Schwefelbestimmung im Eisen innerhalb eines Zeitraumes von zwei Stunden und hält nach den von dem Verfasser mitgeteilten Analysenresultaten den Vergleich mit einer guten Oxydationsmethode vollkommen aus.[1])

C. Reinhardt[2]) beschreibt eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Schwefels im Eisen, die wie das vorstehende Verfahren auf der Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff durch Auflösen des Eisens in Salzsäure von 1,19 spezifischem Gwicht beruht. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischer Kadmiumazetatlösung aufgefangen, das abfiltrierte Kadmiumsulfid mit einer titrierten Jodlösung unter Zusatz von Salzsäure behandelt und der Jodüberschuss mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Der erforderliche Apparat wird in folgender Weise zusammengestellt. Als Entwicklungskolben dient ein $^3/_4$ *l* fassender, etwas weithalsiger Erlenmeyerkolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch welchen ein 100 *cc* fassender Scheidetrichter mit seitlichem Ansatzrohr und ein schief abgeschnittenes Kondensationskugelrohr führt. An das seitliche Ansatzrohr des Trichters ist ein Wasserstoffapparat angeschlossen, aus welchem das durch alkalische Bleilösung zu reinigende Wasserstoffgas zugeführt werden kann, während der in schräger Richtung abwärts gerichtete Teil des Kondensationsrohrs mit einem etwa 300 *cc* fassenden Absorptionskölbchen verbunden ist, das zur Aufnahme der Kadmiumlösung dient. Das Absorptionskölbchen hat Gummistopfenverschluss mit Zu- und Ableitungsrohr und steht mit einem Bleiring belastet in einem mit Wasser gefüllten, gläsernen Kühlgefäss. An das Kölbchen ist noch ein Kontrollzylinder mit ammoniakalischer Kadmiumlösung angeschlossen, aus welchem die Gase ins Freie geführt werden. Die erforderlichen

[1]) Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen darf auch beim Auflösen des Eisens in Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht nicht unterlassen werden, den ungelöst bleibenden Rückstand durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Schwefel zu prüfen. (H. W.)

[2]) Stahl und Eisen **26**, 799.

Schläuche sind sämtlich von schwarzem Patentgummi. Mit einem Wasserstoffentwickler lassen sich bequem zwei Schwefelbestimmungsapparate verbinden.

Bei Anwendung der Methode sind die folgenden Lösungen erforderlich: 1. Kadmiumazetatlösung. 20 *g* Kadmiumazetat werden bei gewöhnlicher Temperatur in 1000 *cc* 10-prozentigem Ammoniak gelöst und durch ein doppeltes Faltenfilter in eine Standflasche filtriert. 2. Jodlösung. 10 *g* chemisch reines Jod und 20 *g* Jodkalium werden zusammen in 100 *cc* Wasser gelöst, durch ein Glaswoll-Asbestfilter in eine Standflasche von braunem Glase filtriert und auf 2000 *cc* verdünnt. 3. Thiosulfatlösung. 25 *g* chemisch reines Natriumthiosulfat werden in 1000 *cc* Wasser gelöst und in eine Standflasche von braunem Glase filtriert. Sämtliche Standflaschen haben Gummistopfenverschluss mit Heberrohr und Luftzuführungsrohr, beziehungsweise Blaserohr, bei der Jodlösung ist letzteres mit einem U-Rohr versehen, das mit 10-prozentiger Natronlösung getränkte Koksstückchen enthält. 4. Haltbare Stärkelösung. 5 *g* fein geriebene Reisstärke behandelt man in einem 1 *l* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben mit 50 *cc* Wasser, setzt unter Umschwenken 25 *cc* Natronlauge (250 : 1000) zu und übergiesst mit 500 *cc* Wasser. Man erhitzt unter Umschwenken zum Sieden, vermischt die abgekühlte Lösung mit 400 *cc* Wasser und filtriert. 5. Alkalische Bleilösung. 50 *g* kristallisiertes Bleiazetat werden in 500 *cc* Wasser und 10 *cc* 50-prozentiger Essigsäure unter Erhitzen gelöst und filtriert; von dieser Lösung werden 100 *cc* mit 150 *cc* Natronlauge (250 : 1000) versetzt und durch Erwärmen wieder zur klaren Lösung gebracht.

Um das Verhältnis der Thiosulfatlösung zu Jodlösung festzustellen, misst man mit einer Bürette 20—30 *cc* Jodlösung ab, gibt ein aschenfreies Filter von 11 *cm* Durchmesser, dann 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) und 200 *cc* Wasser hinzu. Nach tüchtigem Umschwenken titriert man mit Thiosulfat, zuletzt unter Zufügen von 5 *cc* Stärkelösung, bis zur vollständigen Entfärbung, wobei man etwas übertitrieren muss. Sobald das Filter weiss geworden ist, titriert man mit Jodlösung bis eben zur Blaufärbung. Wenn auch das Filter keinen Einfluss auf das Resultat ausübt, hält es der Verfasser doch für richtiger, die Titerstellung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Bei Ausführung eines Versuchs bringt man 5 *g* Roheisen oder 10 *g* Stahl in den Zersetzungskolben, gibt 10 *cc* Wasser hinzu und verteilt das Material durch Umschwenken gleichmäfsig. Nachdem man dann

100 *cc* der ammoniakalischen Kadmiumazetatlösung in die Vorlage gebracht, den Apparat zusammengesetzt und in den Scheidetrichter 100 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht gefüllt hat, lässt man zunächst kurze Zeit Wasserstoff durch den Apparat streichen. Man stellt hierauf den Wasserstoff ab und lässt die Säure nach und nach in den Zersetzungskolben eintreten, so dass eine schwache Wasserstoffentwicklung stattfindet. Zuletzt wird der auf einer Asbestplatte stehende Kolben vorsichtig erwärmt und nach einiger Zeit ein mäfsiger Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet, wobei man das Absorptionskölbchen in dem Kühlwasser von Zeit zu Zeit umschwenkt. Nach beendeter Auflösung des Eisens verstärkt man den Wasserstoffstrom und erhitzt den Kolbeninhalt zum schwachen Sieden, bis der Schwefelwasserstoff vollständig aus dem Kolben ausgetrieben ist. Hierauf nimmt man das Absorptionskölbchen ab, giesst dessen Inhalt durch ein aschenfreies Filter von 11 *cm* Durchmesser und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) aus. Man gibt das Filter in das Kölbchen zurück, fügt je nach der Menge des Sulfidniederschlags 20 bis 50 *cc* Jodlösung hinzu, schüttelt gut durch, setzt dann unter Umschwenken 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) hinzu und verdünnt mit 200 *cc* Wasser. Hierauf verfährt man weiter wie oben bei der Einstellung der Thiosulfatlösung auf die Jodlösung.

Die Kadmiumlösung, ohne zu filtrieren, mit Salzsäure und Jodlösung zu behandeln, empfiehlt Reinhardt nicht, da die vielen absorbierten Kohlenwasserstoffe in der ammoniakalischen Lösung nicht indifferent gegen Jodlösung sind.

Die Titerstellung der Jodlösung auf Schwefel kann entweder nach gleicher Methode mit einem nach einer Normalmethode genau auf Schwefel untersuchten Eisen oder auf jodometrischem Wege erfolgen. Als Normalmethode bezeichnet der Verfasser die Kupferchlorid-Chlorammoniummethode von C. Meineke[1]). Bei der jodometrischen Methode setzt man zu einer salzsauren oder schwefelsauren Lösung von überschüssigem Jodkalium eine abgewogene Menge der Titersubstanz und macht so eine ganz bestimmte Menge Jod frei, die mit Thiosulfat titriert wird. Rechnet man das freie Jod auf Schwefel und den Thiosulfatverbrauch auf die benutzte Jodlösung um, so ergibt sich die Beziehung der letzteren zu Schwefel. Als Titersubstanz empfiehlt Reinhardt Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Kaliumbijodat, Jodsäure und Kaliumjodat.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 508 (1893).

J. Petrén berichtet in seiner bereits erwähnten Arbeit über eine vergleichende Prüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Eisen. Er teilt die Methoden in drei Gruppen: 1. Der Schwefel wird direkt, ohne ihn erst vom Eisen zu trennen, zu Schwefelsäure oxydiert und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. Diese Methoden sind die genauesten, dauern aber am längsten und können nur für Kontrollbestimmungen in Betracht kommen. 2. Der Schwefel wird in Schwefelwasserstoff übergeführt, indem man das Eisen in Säuren löst und den Schwefel nachher in verschiedener Weise bestimmt; diese sogenannten Schnellmethoden sind nicht ganz genau. 3. Der Schwefel wird nach Lösung des Eisens in Haloiden zu Schwefelsäure oxydiert; diese Methoden sind umständlich und werden praktisch nicht gebraucht.

1. Die Fehler, welche sich bei der direkten Oxydation des Schwefels und der Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat geltend machen, bestehen in unvollständiger Oxydation, in unvollständiger Fällung der Schwefelsäure aus eisenreichen Lösungen und in der Verunreinigung des Baryumsulfats durch Eisensalze. Petrén hat gefunden, dass die Oxydation des Schwefels vollständig ist, wenn man zum Lösen Königswasser oder Salzsäure und chlorsaures Kali verwendet und nach Tamm das Eisen, in einem Röhrchen eingeschlossen, zur kochenden Lösung bringt. Die Schwefelsäure fällt man am besten in der Kälte bei Gegenwart einer bedeutenden Menge Salzsäure (5—10 *cc* in 200 *cc*) und lässt 24—48 Stunden stehen. Das Baryumsulfat fällt hierbei vollständig und ohne Verunreinigung durch Eisensalze aus. Die Fällung in der Wärme ist nur dann vollständig, wenn die Lösung nur kleine Säuremengen (im Maximum 5—6 *cc* in 200 *cc*) enthält, es fallen aber dabei mehr oder weniger Eisensalze mit. Die Bestimmnngen sind auf 0,002 bis 0,003 % genau.[1])

2. Die Methoden, bei welchen der Schwefel durch Lösen des Eisens in Säuren in Schwefelwasserstoff übergeführt und dann gewichtsanalytisch, jodometrisch oder kolorimetrisch bestimmt wird, sind alle mit dem gleichen Fehler behaftet, der unvollständigen Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff bei der Auflösung des Eisens. Petrén glaubt, dass sich organische Schwefelverbindungen bilden, die im geheizten Rohr nicht zersetzbar sind, oder auch im Lösungskolben zurückbleiben. Vielleicht bilden sich auch Metallsulfide (bei Gegenwart von Arsen, Wolfram,

[1]) Vergleiche J. O. Roos, diese Zeitschrift **45**, 782 (1906).

Molybdän), deren Schwefel sich nicht als Gas verflüchtigt. Nur unter besonderen Bedingungen lässt sich erreichen, dass sich keine organischen Schwefelverbindungen bilden.

Die Versuche, welche zur Aufklärung dieser Frage dienten, führte Petrén nach der jodometrischen Methode aus. Der Schwefelwasserstoff wurde hierbei in Kadmium- oder Zinkazetatlösung aufgefangen, und zwar unter Verwendung von drei Absorptionsflaschen, da sich gezeigt hatte, dass eine nicht genügte. Dann wurde direkt mit Jodlösung im Überschuss versetzt und nach Zufügen einiger Kubikzentimeter Salzsäure mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Schlussfolgerungen, die der Verfasser aus seiner vergleichenden Untersuchung zieht, sind bereits oben wiedergegeben.[1]) Richtige Resultate können erhalten werden, wenn man kochend mit verdünnter Salzsäure oder kalt mit konzentrierter Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht löst. Bei den Methoden von A. Ledebur, von A. Classen und G. Lunge[2]) und von Wiborgh mussten, um richtige Resultate zu erhalten, rund 10 % als Korrektur hinzugefügt werden.

Bei der kolorimetrischen Methode von Wiborgh[3]) lässt sich der Fehler ausgleichen, wenn man beim Lösen des Eisens die eben angegebene Vorschrift befolgt und zur Herstellung der Skala ein Normaleisen von der entsprechenden Eisensorte benutzt. Eine Hauptbedingung bei dem Verfahren ist eine feine Zerteilung des Eisens, damit beim Lösen eine heftige Reaktion erfolgt. Um zu verhindern, dass sich beim Kochen Graphitteilchen an dem Läppchen niederschlagen, schiebt man nach dem Vorschlage Silferling's eine Filtrierpapierscheibe dazwischen. Sobald die Probe gelöst ist, unterbricht man das Kochen, damit sich kein Wasser an dem Läppchen kondensiert, wodurch der Farbton zu schwach auftritt. Je nach dem Schwefelgehalt der Probe wägt man 0,8 *g* Eisen für 0,01 %, 0,4 *g* für 0,01 bis 0,025 % und 0,2 *g* für 0,025 bis 0,05 % ein. Die Wiborgh'sche Methode stimmt mit der jodometrischen Methode Petréns in den Resultaten sehr genau überein, man muss nur eine richtige Normalskala herstellen. Die Behauptung, dass der Schwefelgehalt im gepulverten Eisen abnimmt, wurde von dem Verfasser widerlegt.

---

[1]) Dieses Referat S. 335.

[2]) Aus der benutzten Quelle ist nicht ersichtlich, welche der von den genannten Autoren empfohlenen Methoden hier zu verstehen sind.

[3]) Diese Zeitschrift **32**, 504 (1893).

Um zu verhüten, dass beim Lösen des Eisens in Salpetersäure infolge der heftigen Reaktion etwas Schwefel unoxydiert entweicht, benutzt Ch. R. Mc Cabe[1]) einen 1 *l* fassenden Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten, unten angekohlten Korkstopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt ein Trichterrohr und durch die andere ein $^1/_2$ *m* langes Glasrohr von 0,6 *cm* Durchmesser. Man bringt in den Kolben 5 *g* Späne und lässt 50 *cc* konzentrierte Salpetersäure langsam, 2 Tropfen in der Sekunde, zufliessen. Sobald das Eisen gelöst ist, giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Schale, spült mit Salzsäure nach und verdampft eben zur Trockne. Den Rückstand löst man in 40 *cc* konzentrierter Salzsäure, verdampft nochmals, verdünnt, filtriert und versetzt das Filtrat mit 10 *cc* einer 10-prozentigen Baryumchloridlösung. Man dampft ein, bis sich Eisenchloridkristalle ausscheiden, verdünnt mit 175 *cc* kaltem Wasser und lässt 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Diese Verfahrungsweise hält der Verfasser für nötig, weil saure Eisenchloridlösungen lösend auf Baryumsulfat wirken sollen.

C. Krug[2]) hat zwei neue Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Eisen veröffentlicht. Der Verfasser schlägt vor, die bei der direkten Oxydation des Eisens und nach dem Abdampfen mit Salzsäure sich ergebende Eisenchloridlösung, welche den im Eisen vorhandenen Schwefel als Schwefelsäure enthält, durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd, beziehungsweise Silberhydroxyd, vom Eisen zu befreien und die Salzsäure zu binden, und alsdann die Schwefelsäure im Filtrate zu bestimmen. Dieses Verfahren dürfte nur in seltenen Fällen Anwendung finden. Besondere Beachtung verdient dagegen der zweite Vorschlag, nach welchem das als Chlorid vorhandene Eisen in einfacher Weise nach dem Ätherverfahren von Rothe[3]) entfernt wird.

Zur Bestimmung der Alkalicyanide in Handelscyaniden ist nach A. Adair[4]) die folgende Methode der Silbermethode vorzuziehen, weil sie nur das nutzbare Cyanid ergibt. Die Methode beruht auf der Überführung der Cyanide in Ferrocyanide und Titration der letzteren mit Permanganat. Cyanate, Sulfocyanide, Sulfide und Chloride, selbst wenn sie in beträchtlichen Mengen vorhanden sind, beeinflussen die Resultate nicht.

---

[1]) Journal of the American Chemical Society **27**, 1203.

[2]) Stahl und Eisen **25**, 887.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 809 (1901).

[4]) Journ. Chem. and Metall. Soc. of South Africa 1903. **3**, [9], 140; Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **22**, 573.

Die erforderlichen Lösungen sind: eine 25-prozentige Lösung von Ätzkali, eine 20-prozentige Lösung von reiner Schwefelsäure, gesättigte Lösungen von Kaliumpermanganat und Ferrosulfat und eine $^1/_{10}$-Normallösung von Permanganat (1 *cc* = 0,156 *g* CN) oder besser eine Lösung, von welcher 1 *cc* = 0,1 *g* Cyan entspricht. Diese Lösung wird auf Kaliumferrocyanid eingestellt indem man 3 *g* desselben in 300 *cc* Wasser löst, 15 *cc* 20-prozentiger Schwefelsäure hinzugibt und titriert.

Bei Ausführung einer Bestimmung werden 10 *g* des Cyanids in etwa 200 *cc* Wasser gelöst, mit 2 *cc* der Ätzkalilösung und dann mit so viel gesättigter Ferrosulfatlösung versetzt, dass deren Menge 12 *g* kristallisiertem Salz entspricht; die letztere gibt man in Portionen von je 5 *cc* unter Umrühren hinzu. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$6\,KCN + FeSO_4 + \text{Alkali} = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + \text{Alkali}.$$

Hierauf gibt man Schwefelsäure bis zur Bildung von Berliner Blau hinzu, dann weiter 15 *cc* der Säure und gesättigte Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung. Wird hierbei mehr als 1 *g* Permanganat gebraucht, so muss auch die Menge der Säure vermehrt werden, und zwar um 15 *cc* für jedes Gramm Permanganat. Ist viel Sulfocyanid vorhanden, so lässt man die Lösung 15 Minuten stehen und gibt, wenn nötig, noch weitere Permanganatlösung hinzu. Die Reaktion wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$5\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,H_2SO_4 + KMnO_4 =$$
$$5\,K_3Fe(CN)_6 + 3\,K_2SO_4 + MnSO_4 + 4\,H_2O.$$

Man versetzt nun mit Ferrosulfatlösung (entsprechend 15 *g* festem Salz), macht die Lösung mit 15 *cc* Ätzkalilösung stark alkalisch, schüttelt gut um und bringt das Ganze auf 1 *l*. Die sich vollziehende Reaktion ergibt sich aus der Gleichung:

$$K_3Fe(CN)_6 + FeSO_4 + 3\,KOH = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + Fe(OH)_3.$$

Hierauf giesst man die Lösung durch ein grosses Faltenfilter und titriert 500 *cc* des Filtrats nach Zusatz von 20 *cc* Schwefelsäure mit der auf reines Kaliumferrocyanid eingestellten Permanganatlösung. Der Fehler, der durch das Volumen des Niederschlags verursacht wird, ist nur gering und kann leicht durch Ausführung eines Versuchs mit einer abgewogenen Menge von reinem Kaliumferrocyanid festgestellt werden.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Schweizerisches Lebensmittelbuch. Von der zweiten Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches ist das dritte Heft [1]) erschienen. Dasselbe behandelt Fleisch und Fleischwaren, Hülsenfrüchte, deren Mahlprodukte und Stärkemehle, Brot, Teigwaren und Kindermehle, Gewürze, Kaffee und Kaffeesurrogate, Tee, Kakao und Schokolade. Die bekannten Vorzüge, welche die erste Auflage [2]) und die vorangegangenen Hefte der zweiten auszeichneten, sind auch dem vorliegenden Hefte treu geblieben. Eine knappe, alles wesentliche wohl berücksichtigende Schilderung der zu untersuchenden Objekte, eine treffliche Auswahl und gute Beschreibung der Untersuchungsmethoden, wie sie nur das Zusammenwirken zahlreicher wohl erfahrener Fachmänner hervorbringen kann, und endlich eine für alle normalen Fälle ausreichende Aufzählung der Beurteilungsnormen bilden den Inhalt des Heftes. Es wird sich nicht nur in der Schweiz, sondern auch weit über deren Grenzen hinaus, dem Nahrungsmittelchemiker als ein ausserordentlich brauchbarer Führer bei seiner täglichen Laboratoriumsarbeit erweisen und sei insbesondere auch unseren deutschen Fachgenossen warm empfohlen.

Über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch berichtet G. Patein [3]). Nach seiner Meinung sind Vereinbarungen darüber nötig, ob die Ergebnisse auf kristallwasserhaltige oder kristallwasserfreie Laktose zu beziehen sind, ferner darüber, welches Klärungsmittel (Bleiessig oder saures Merkurinitrat [4]) zur Ausfällung der Eiweisskörper zu verwenden sei, und schliesslich, wie der durch diese Ausfällung bedingte Volumfehler zu berücksichtigen sei.

---

[1]) Schweizerisches Lebensmittelbuch. Methoden für die Untersuchung und Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Dritter Abschnitt. Im Auftrage des Schweiz. Departements des Innern bearbeitet vom Schweiz. Verein analytischer Chemiker. Zweite revidierte Auflage. 96 S S. Bern, Neukomm u. Zimmermann 1906.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 714.

[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. série]. **35**, 1022.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 479 und **38**, 188.

Zu dem ersten Punkte bemerkt der Verfasser, dass Esbach und Dénigès gezeigt hätten, dass der Milchzucker in der Milchtrockensubstanz im kristallwasserfreien Zustande enthalten sei[1]), dass er also auch in dieser Form im Analysenergebnis angeführt werden müsse. Als Klärungsmittel ist der Bleiessig zu verwerfen, da er die Eiweisskörper der Milch nicht völlig auszufällen vermag, an seiner Stelle ist ausschliesslich das saure Merkurinitrat zu benutzen, das man in folgender Weise bereitet.

Zu 220 *g* rotem Quecksilberoxyd fügt man 300 bis 400 *cc* Wasser und dann so viel Salpetersäure (etwa 180 bis 190 *cc*) hinzu, als eben zur Lösung des Quecksilberoxydes bei gelinder Wärme erforderlich ist. Nach dem Erkalten gibt man tropfenweise Natronlauge bis zum Auftreten eines gelblichen Niederschlages hinzu, füllt auf 1 Liter auf und filtriert. 10 *cc* dieses Reagens genügen zur Klärung von 100 *cc* Milch.

Mit Beziehung auf die Berücksichtigung des Volumenfehlers gibt der Verfasser zunächst eine Zusammenstellung der älteren Verfahren. Dieselben operieren teilweise mit einem konstanten Korrekturfaktor, anderenteils bedienen sie sich des folgenden Prinzips. Man ermittelt in der geklärten Flüssigkeit nicht nur den Milchzuckergehalt und rechnet ihn mit Hilfe des spezifischen Gewichts auf Gewichtsprozente um, sondern man bestimmt auch den Wassergehalt W_1 von 1000 *g* der geklärten Flüssigkeit. Ermittelt man andererseits den Wassergehalt W_2 von 1000 *g* der ursprünglichen Milch, so braucht man die gefundenen

---

[1]) Dies stimmt auch mit der Angabe von E. W. T. Jones (The Analyst **14**, 81) überein, wonach die Trockenrückstände von Milchzuckerlösungen bei 100° ihr Kristallwasser vollständig verlieren. Andererseits aber fand Jones, dass aus Milchzuckerkristallen bei 24stündigem Erhitzen im Wassertrockenschrank das Kristallwasser nicht entweicht, und E. O. von Lippmann (Die Chemie der Zuckerarten, 2. Aufl., S. 840) gibt an, dass es erst durch Erhitzen auf 145—150° ausgetrieben wird. F. Soxhlet (Journ. f. prakt. Chemie N. F. **21**, 261) hat bei seinen Versuchen zur Feststellung des Reduktionsverhältnisses gegen Fehling'sche Lösung sich eines Milchzuckers bedient, der „aus käuflichem reinem Milchzucker durch viermalige Umkristallisation gewonnen und bei 100° getrocknet" war. Es bezieht sich nach obigem folglich die bekannte Tabelle, die E. Wein (Tabelle zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Stuttgart 1888, S. 9) aus Soxhlet's Werten berechnet hat, auf kristallwasserhaltige Laktose ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), und, da diese Tabelle in Deutschland wohl allgemein bei Milchzuckerbestimmungen zu Grunde gelegt wird, so darf man sagen, dass die Angaben der deutschen Literatur sich grösstenteils auf kristallwasserhaltige Substanz beziehen. L. G.

Gewichtsprozente Milchzucker nur mit dem Faktor $\frac{W_2}{W_1}$ zu multiplizieren, um den korrigierten Wert zu erhalten. Wegen der in Einzelheiten abweichenden Ausführungsformen dieses Prinzips muss ich auf das Original verweisen; die notwendigen Werte für den Wassergehalt werden meist indirekt mit Hilfe des spezifischen Gewichtes gefunden.

Zur Milchzuckerbestimmung in der geklärten Flüssigkeit darf man sich des Polarimeters nur bei Kuhmilch bedienen; in der Milch anderer Tiere, sowie in der Frauenmilch, finden sich neben der Laktose noch Zuckerarten von abweichendem spezifischem Drehungsvermögen, und es ist deshalb in diesen Fällen nur die Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung anwendbar.

Die Analyse der kondensierten Milch bespricht J. B. P. Harrison[1]). Die Trockensubstanz wird am besten durch Eintrocknen auf Asbest, das Fett nach Adams, das Eiweiss durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt. Milchzucker und Rohrzucker bestimmt man polarimetrisch. Zur Inversion bedient man sich der Invertase nach Kjeldahl, oder, nach dem Vorschlag von Stokes und Bodmer[2]), der Zitronensäure. Eigene Versuche des Verfassers bestätigen, dass die saccharimetrische Normal-Rohrzuckerlösung durch 20 Minuten langes Erhitzen mit 2 Prozent Zitronensäure im kochenden Wasserbade vollständig invertiert wird. Die Konstante der Clergetformel ist in diesem Falle 132,03 bei 20° C.

Da bei der polarimetrischen Milchanalyse saures Merkurinitrat[3]) ohnedies als Klärmittel zur Fällung der Eiweisskörper verwendet werden muss, so versuchte der Verfasser, ob man mit Hilfe dieses Reagens nicht auch zugleich die Inversion des Rohrzuckers vornehmen könnte. In der Tat ergab sich, dass 50 *cc* einer saccharimetrischen Normal-Rohrzuckerlösung durch 1 *cc* Merkurinitratlösung bei einer Kochdauer von 7 Minuten vollständig invertiert wurden. Die Clerget-Konstante ist 132,66 bei 20° C., entsprechend Herzfeld's und Dammüller's Formel[4]). Milchzucker wird durch das Reagens nicht verändert.

Die Ausführung der Analyse ergibt sich aus folgendem Beispiel: 78,48 *g* kondensierte Milch wurden eingewogen und auf 250 *cc* verdünnt.

---

[1]) The Analyst **29**, 248.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 21.
[3]) Vergl. das vorhergehende Referat.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 84.

Aus 100 *cc* dieser Lösung wurden Eiweiss und Fett durch Zusatz von 3 *cc* saurer Merkurinitratlösung ausgefällt. Die ursprüngliche Probe enthielt 9,43 Prozent Eiweisskörper und 11,52 Prozent Fett; 100 *cc* der hergestellten Lösung enthielten 31,39 *g* kondensierte Milch. Hieraus berechnet sich für das Volumen von Fett und Eiweisskörpern [1])

Volumen des Fettes: $31{,}39 \times 0{,}1152 \times 1{,}08 = 3{,}91$ *cc*

Volumen der Eiweisskörper: $31{,}39 \times 0{,}0943 \times 0{,}86 = 2{,}55$ *cc*

Summe = 6,46 *cc*

Das Volumen der geklärten Zuckerlösung, welche 31,39 *g* konsendierter Milch entsprach, war also $103 - 6{,}46 = 96{,}54$ *cc*. Die Polarisation im 200 *mm* Rohr wurde nun im Laurent'schen Instrument (Normalgewicht 16,26 *g*) direkt zu + 21,33° bestimmt und nach der Inversion (bewirkt durch 7 Minuten währendes Kochen) zu — 0,55° bei 23° C. gefunden. Aus diesen beiden Ablesungen findet man mit Hilfe der Clergetformel den Gehalt an Rohrzucker zu 38,3 Prozent und mit Hilfe der bekannten Rotationskonstante des Milchzuckers denjenigen an Milchzucker zu 12,9 Prozent.

Nachweis des Kokosfettes und der Oleomargarine in der Butter. L. Robin [2]) hat ein Verfahren angegeben, das auf der Löslichkeit der Gesamtfettsäuren und der wasserunlöslichen Fettsäuren in verdünntem Alkohol beruht und ausserordentlich demjenigen von L. Vandam [3]) gleicht. 5 *g* geschmolzenes und filtriertes Butterfett werden in einen Messkolben von 150 *cc* Inhalt eingewogen, mit 25 *cc* alkoholischer Kalilauge versetzt und durch 5 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler verseift. Dann lässt man erkalten, fügt so viel destilliertes Wasser hinzu, dass die Alkoholstärke der Seifenlösung etwa 56,5 Volumprozent beträgt, und titriert nun den Alkaliüberschuss mit $^1/_2$-normaler, alkoholischer Salzsäure zurück, deren Alkoholstärke gleichfalls 56,5° ist. Durch einen blinden Versuch ermittelt man gleichzeitig den Titer von 25 *cc* der zur Verseifung benutzten Lauge und gibt die Differenz der beim Verseifungsversuch und beim blinden Versuch verbrauchten Mengen alkoholischer $^1/_2$-Normal-Salzsäure zu der Seifenlösung im 150 *cc*-Kolben hinzu, um auf diese Weise die Fettsäuren der gebildeten Seife genau in Freiheit zu setzen. Dann kühlt man auf 15° C. ab, was bis auf etwa

---

[1]) Die Werte 1,08, beziehungsweise 0,86 entsprechen dem Volumen von 1 *g* Fett, beziehungsweise 1 *g* Eiweisskörpern.

[2]) Comptes rendus **143**, 512.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 780.

1° genau geschehen muss, füllt mit 56,5-grädigem Alkohol zur Marke auf, schüttelt sanft um und filtriert.

In 50 *cc* des Filtrates bestimmt man die in Alkokol löslichen Fettsäuren durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Weitere 50 *cc* werden in einem Becherglas auf dem Wasserbad bis auf 15 *cc* eingedampft. Die zwar in Alkohol löslichen, aber in Wasser unlöslichen Fettsäuren scheiden sich hierbei aus; sie werden auf einem befeuchteten kleinen Filter gesammelt, viermal mit heissem Wasser gewaschen, darauf in einer Mischung von 2 Teilen 95-grädigem Alkohol und 1 Teil Äther gelöst und titriert. Die Differenz beider Titrierungen ergibt endlich noch ein Mafs für den Gehalt an wasserlöslichen Fettsäuren. Die Ergebnisse werden auf 1 *g* Fett berechnet und in Kubikzentimetern $^1/_{10}$-Normal-Lauge ausgedrückt. So wurde gefunden

		Alkohollösliche Fettsäuren	Davon in Wasser unlöslich	Wasser löslich	Verhältnis der wasserunlöslichen zu den wasserlöslichen
Butterfett	Maximum	14,83	8,31	6,66	1,27
	Minimum	11,67	5,51	5,92	0,83
Oleomargarine		2,67	2,56	0.11	23,27
Kokosfett		46,69	44,71	1,98	22,59

Bei der Berechnung der Resultate werden Korrekturen für das Volumen der in dem 150 *cc*-Kölbchen unlöslich zurückbleibenden Fettsäuren nicht angebracht.

Traubenkernöl wurde von F. Ulzer und K. Zumpfe[1]) untersucht, und zwar bedienten sie sich einer Probe, die aus frischen, zerquetschten Kernen von blaufränkischen Trauben durch Extraktion mit Benzin hergestellt war. Die Konstanten dieses Öles waren folgende:

Spezifisches Gewicht bei 15°	0,9215
Verseifungszahl	190
Jodzahl	142,8
Temperaturerhöhung bei Maumené's Probe	81—83° C.
Refraktometerzahl bei 50° C.	54,5
Azetylzahl der Fettsäuren	43,7

Diese Werte weichen zum Teil sehr erheblich von denjenigen ab, die früher von anderen Autoren an Traubenkernöl festgestellt wurden.

[1]) Österreichische Chemiker-Zeitung. Neue Folge. 8, 121.

Die Fettsäuren der untersuchten Probe enthalten nur etwa 7 bis 8 Prozent gesättigte Säuren, die aus einer Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure zu etwa gleichen Teilen bestehen. Daneben besteht das Öl in der Hauptsache aus dem Glyzeride der Linolsäure, neben welchem noch die Glyzeride der Ölsäure, der Rizinolsäure und, in geringer Menge, auch der Linolensäure vorhanden sind. Erukasäure, die A. Fitz[1]) zu nahezu 50 Prozent im Traubenkernöl aufgefunden hatte, konnten die Verfasser in ihrer Probe nicht nachweisen.

Zur Bestimmung der Mineralsäuren im Essig hatte Ph. Schidrowitz[2]) vorgeschlagen, den Essig mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol zu versetzen und alsdann die Mischung, unter Verwendung von Methylorange als Indikator, zu titrieren. Der Äthylalkoholzusatz soll die Wirkung der Essigsäure auf den Indikator aufheben, so dass man nur die Mineralsäuren findet.

F. W. Richardson und J. L. Bowen[3]) konnten auf diesem Wege keine befriedigenden Resultate erhalten, und auch die Abänderung des vorgeschriebenen Verhältnisses zwischen Essig und Alkohol führte nicht zum Ziele. Zahlreiche Versuche lehrten die Verfasser vielmehr, dass gute Ergebnisse nur nach dem Verfahren von Hehner[4]) zu erhalten sind, welches darin besteht, den Essig mit einer gemessenen Menge überschüssigen $^1/_{10}$-Normalalkalis einzudampfen, einzuäschern und alsdann die Alkalinität der Asche zu ermitteln indem man sie mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure aufnimmt, kocht und den Säureüberschuss zurückmisst. Übertrifft der Gesamtalkaliverbrauch den Säureverbrauch, so ist Mineralsäure zugesetzt, und die Differenz beider Werte ist ein Mafs für die Quantität des Zusatzes.

Dies ist jedoch nur richtig, wenn die Asche des Essigs Phosphate nicht in merklicher Menge enthält, und dies trifft für Malzessige nicht zu. In diesem Falle werden die Phosphate der Asche beim Titrieren Normalschwefelsäure verbrauchen, und der Mineralsäuregehalt des Essigs wird um einen entsprechenden Betrag zu niedrig gefunden werden.

Titriert man eine Lösung eines tertiären Phosphates unter Benutzung von Methylorange oder Lackmoid als Indikator, so ist Neutralität erreicht, sobald alles in Dihydrophosphat übergegangen ist:

$$PO_4''' + 2\,H' = H_2\,PO_4'.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **4**, 442.
[2]) The Analyst **28**, 233.
[3]) Journal of the Society of chemical Industry **25**, 836.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 236.

Fügt man jetzt Phenolphtaleïn hinzu, so reagiert die Lösung gegen dieses sauer, und auf Zusatz von Lauge wird Neutralität gegen diesen zweiten Indikator im Moment der vollständigen Überführung in Monohydrophosphat erreicht:

$$H_2PO_4' + OH' = HPO_4'' + H_2O.$$

Man verbraucht jetzt halb so viel Alkali, als man zuvor Säure verbraucht hatte.

Hierauf gründen die Verfasser ihre Verbesserung des Hehner-schen Verfahrens. 25 *cc* Essig werden mit 25 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge eingedampft, der Rückstand wird eingeäschert und die Asche mit 5 *cc* neutralisiertem Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Dies ist nötig, um einer späteren Entwicklung von Schwefelwasserstoff vorzubeugen. Nun fügt man 50 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure hinzu, kocht die Kohlensäure fort, filtriert von dem kohligen Rückstand ab, wäscht aus, versetzt das Filtrat mit Methylorange oder Lackmoid und titriert mit $^1/_{10}$-Normallauge. Dann gibt man Phenolphtaleïn zu und titriert mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge aus. Die hierbei verbrauchte Menge ist mit zwei zu multiplizieren und zu der zuerst (gegenüber Methylorange oder Lackmoid) verbrauchten hinzuzuzählen.

Ein Verfahren zur Prüfung imprägnierten Holzes auf vermehrte Feuerresistenz schlägt Ch. F. Mc. Kenna[1]) vor. Es beruht auf einem Vergleich des Verhaltens von Proben desselben Holzes, vor und nach der Imprägnation, bei der trockenen Destillation. Je mehr die hierbei erhaltene Gasausbeute vermindert und die Holzkohlenausbeute (beziehungsweise der Retortenrückstand) vermehrt ist, um so grösser ist die Widerstandsfähigkeit gegen Feuer. Zur Ausführung der Versuche dient die vom Verfasser beschriebene elektrische Retorte[2]). Man verbindet ihr Abzugsrohr mit dem Messrohr einer Hempel'schen Gasbürette und beschickt sie alsdann mit einem zylinderförmigen Holzspan von etwa 12,5 *mm* Länge und 6 *mm* Durchmesser, im Gesamtgewichte von genau 0,5 *g*. Dann verbindet man die Enden der Heizspirale mit den Polklemmen einer Elektrizitätsquelle von 120 Volt und regelt durch

---

[1]) Journal of the American chemical Society **25**, 406.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 640. — In diesem Referat ist, in Folge eines Versehens, angegeben, dass das kleine Glasgefäss äusserlich mit der Platindraht-Heizspirale umwunden ist. In Wahrheit ist jedoch der korbartig aufgewundene Platindraht in das Innere des Apparates verlegt, so dass die Erhitzung im Innern der Retorte bewirkt wird.

einen eingeschalteten Widerstand die Verhältnisse so, dass eine Stromstärke von 7,5 Ampère resultiert. Es entspricht dies einer Temperatur von 680 ° C. im Innern der Retorte. Die Dauer des Stromdurchganges ist auf genau 2 Minuten bemessen; dann liest man dic reduzierte Gasmenge ab und wiegt den Retortenrückstand.

---

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Wertbestimmung der Folia Digitalis berichtet W. Stöder [1]). Den Digitoxingehalt der Blätter bestimmt man nach den Angaben des Verfassers in folgender Weise: Eine Menge der Droge, welche 20 *g* wasserfreiem Pulver entspricht, übergiesst man mit 200 *cc* Wasser und erwärmt das Gemisch unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang auf dem Wasserbade; man lässt nun abkühlen, bringt das Gesamtgewicht wieder auf 220 *g*, seiht durch, presst ab und lässt die Flüssigkeit absetzen. Man filtriert von dieser Flüssigkeit 150 *cc* (= 15 *g* Pulver) ab und behandelt das Filtrat in einem Scheidetrichter mit 75 *cc* Chloroform und 5 *cc* Ammoniak so, dass man innerhalb der nächsten 12 Stunden öfter umschüttelt und absetzen lässt. Von der klar abgeschiedenen Mutterlauge schüttelt man 1 *cc* mit 5 *cc* Äther; den abgeschiedenen Äther verdampft man und nimmt den Verdampfungsrückstand mit 2 *cc* Eisessig und einer Spur Eisenchloridlösung auf. Diese Lösung darf keine rote Zone mit darüber auftretender Blaufärbung erscheinen lassen, wenn man sie über Schwefelsäure schichtet.

Alsdann filtriert man 60 *cc* (= 12 *g* Pulver) der Chloroformlösung, spült Mafsflasche und Filter mit Chloroform gut nach und destilliert bis auf etwa 2 *cc* Rückstand ab; nach dem Abkühlen setzt man 10 *cc* Äther zu, spült mit etwas Äther nach und fügt allmählich 50 *cc* Petroläther zu. Man lässt nun 24 Stunden absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, spült noch mit 5 *cc* Petroläther nach, lässt eine halbe Stunde lang bei 100 ° trocknen und wägt nach dem Erkalten; das Gewicht soll 0,0375 bis 0,0525 *g* betragen. Die abgeschiedenen Digitoxine dürfen nur hellgelb sein, 0,005 *g* in Eisessig gelöst müssen die oben beschrie-

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **42**, 519.

bene Reaktion geben. Stöder gibt den Digitoxingehalt der Droge zu 0,25 bis 0,34 % an.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung von Opium. Zur Prüfung von Opium auf eine Beschwerung mit Metallen empfiehlt A. Tschirsch[1]) die Durchleuchtung der Kuchen mittels Röntgenstrahlen.

Elmar Goldberg[2]) berichtet über russisches Opium und über die quantitative Bestimmung des Morphiums. Die russische Pharmakopöe schreibt den Gebrauch von türkischem oder kleinasiatischem Opium vor, obgleich es in Russland Gegenden gibt, die eine durchaus brauchbare Droge liefern. Der Verfasser hat Proben aus dem Ssemiretschinskischen Gebiet untersucht. Das russische Opium stellt flache, gewölbte Klumpen verschiedener Grösse dar, die in Mohnblätter eingewickelt sind, innen sind sie weich und elastisch, von hellbrauner Farbe und glattem Schnitt mit wachsartigem Glanz; sie besitzen einen eigentümlichen narkotischen Geruch und scharfen bitteren Geschmack. In vier Proben fand Goldberg 15,3 bis 17,2 % Wasser; 4,25 bis 4,4 % Asche und 38,5 bis 39,7 % wasserlösliche Bestandteile. Goldberg bestimmte den Morphingehalt der Droge nach den Vorschriften der russischen Militär-Pharmakopöe und des D. A. B. IV; die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind in beistehender Tabelle geordnet.

	Russische Militär-Pharmakopöe II		D. A. B. IV	
	Gewichtsanalytisch %	titrimetisch %	Gewichtsanalytisch %	titrimetisch %
Kleinasiatisches Opium I	10,75	10,58	10,23	10,15
Kleinasiatisch. Opium II	11,63	11,52	10,95	10,73
Persisches Opium . .	8,45	8,26	7,84	7,75
Russisches Opium I .	8,23	8,12	7,34	7,25
„ „ II	7,74	7,64	7,16	7,12
„ „ III	7,83	7,68	7,08	7,00
„ „ IV	7,86	7,65	7,11	7,06

Der Verfasser bespricht die den Methoden anhaftenden Fehler und schlägt vor, den Wassergehalt des Opiumpulvers, der zwischen 4

[1]) Schweizer Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie 1898, No. 21. Nach eingesandtem Sonderabdruck.

[2]) Chemiker-Zeitung **25**, R. 367.

und 10 % schwankt, auf 5 % festzulegen und den Morphingehalt, den Pharmakopöen verschiedener Länder im Minimum zu 7,5 % und im Maximum zu 15 % angeben, auf 10 % festzusetzen.

A. B. Stevens[1]) macht weiter Mitteilungen über die Bestimmung des Morphins im Opium. Stevens wandte sowohl die Methode des Arzneibuches als auch die von ihm früher (Pharmaceut. Archives **4**, 81) angegebene, an. Die jetzt benutzte Bestimmungsmethode unterscheidet sich von der früheren nur dadurch, dass man 4 *g* fein gepulvertes Opium mit 2 *g* ungelöschtem, frischem Kalk und 10 *cc* Wasser verreibt und die im Laufe des Verfahrens gewonnene Morphinlösung direkt mit $^1/_{40}$-Normal-Kalilauge titriert. Die Anzahl der durch das Morphin verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, mit 1,5038 multipliziert, gibt den Prozentgehalt an Morphin an. Zu diesem Werte muss man 1,12 % als Korrektur für das in Lösung gebliebene Morphin hinzuaddieren.

Das Morphin, welches nach der Methode des Arzneibuches erhalten war, enthielt mit einer Ausnahme Kalziummekonat. Zum qualitativen Nachweis der Mekonsäure im Morphin empfiehlt Stevens folgendes Verfahren: Man bringt eine kleine Menge des gepulverten Morphins auf ein Stückchen glänzendes Aluminiumblech und fügt einen Tropfen verdünnte Salzsäure zu, bei Gegenwart von Mekonsäure tritt Rotfärbung auf; diese Rotfärbung wird wahrscheinlich durch eine Spur im Aluminium enthaltenen Eisens hervorgerufen; es gelingt nach diesem Verfahren, 1 Teil Kalziummekonat in 500 Teilen Morphin nachzuweisen. Die Farblosigkeit eines nach dem Arzneibuche erhaltenen Morphins ist noch kein Beweis für seine Reinheit. Das nach der Kalkmethode erhaltene Morphin fand der Verfasser stets frei von Mekonsäure.

Soll die Morphinbestimmung in feuchtem Opium oder in Opiumtinktur ausgeführt werden, so verfährt man nach A. B. Stevens[2]) in folgender Weise. Man bestimmt in 10 *g* des feuchten Opiums den Wassergehalt, verreibt 4 *g* der so getrockneten Droge mit 2 *g* trocknem, frisch gelöschtem Kalk, setzt 10 *cc* Wasser zu, verreibt das Ganze 15 Minuten lang zu einem feinen Brei, verdünnt mit 19 *cc* Wasser, verreibt die Mischung während weiterer 30 Minuten von Zeit zu Zeit und führt die Bestimmung in bekannter Weise (s. O.) zu Ende.

---

[1]) Pharmaceut. Archives **5**, 41; durch Chem. Zentralblatt **73**, I, 1254.
[2]) Pharm.-Review **20**, 463; durch Chem. Zentralblatt **78**, II, 1528.

Von Opiumtinkturen dampft man 40 *cc* auf 8 *g* ein, setzt 2 *g* frisch gelöschten Kalk zu, verreibt beides mit einander, spült die Mischung mit Wasser in einen graduierten Zylinder, so dass das Volumen 30 *cc* beträgt, setzt 5—10 Tropfen Äther zur Entfernung der Luftblasen zu, füllt mit Wasser auf 31 *cc* auf, schüttelt die Mischung während einer halben Stunde häufig um, filtriert und bestimmt in bekannter Weise das Morphin in 15 *cc* Filtrat. Multipliziert man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Säure mit 0,15037 und addiert 0,112 *g* hinzu, so erhält man den Morphingehalt in 100 *cc* Tinktur.

Zur Bestimmung der Alkaloide in der Kolanuss und in deren Extrakten schlägt J. Warin[1]) folgende Methode vor: 15 *g* des Fluidextraktes befreit man durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom Alkohol, den etwa 7 *g* betragenden Verdampfungsrückstand versetzt man mit 10 *g* gebrannter Magnesia und etwa 2 *g* Wasser und übergiesst das feuchte Pulver in einer trocknen, weithalsigen Flasche von etwa 200 *cc* Inhalt mit 150 *cc* Chloroform. Man bestimmt das Gewicht der Flasche nebst Inhalt und erhitzt im Wasserbade $^3/_4$ Stunden hindurch unter Anwendung eines Steigerohrs. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht der Flasche wieder und ergänzt den Gewichtsverlust durch Chloroform. Man schüttelt, filtriert und verdampft 100 *g* des Filtrates; den Verdampfungsrückstand trocknet man bis zum konstanten Gewicht; durch Multiplikation mit 10 erhält man den Gehalt an Rohalkaloiden in 100 *g* des Fluidextraktes. Um die Rohalkaloide zu reinigen, erwärmt man sie auf dem Wasserbade mit 10 *g* Salzsäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt ist, filtriert die Lösung und wäscht Filter und Gefäss sorgfältig nach. Die Lösung macht man mit Ammoniak alkalisch, schüttelt sie dreimal mit je 20 *g* Chloroform aus, verdampft die Chloroformlösung und wägt den Rückstand.

Zur Wertbestimmung des Kolapulvers wendet man 15 *g* an, welche man mit 10 *g* gebrannter Magnesia und 15 *g* Wasser in oben angegebener Weise behandelt.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **15**, 373; durch Chem. Zentralblatt **78**, I. 1253.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Kadmiums. Die Zahlen, die bisher für das Atomgewicht des Kadmiums gefunden wurden, schwanken zwischen 111,77 und 112,39, bezogen auf Sauerstoff = 16. Von dem internationalen Atomgewichtsausschuss ist der Wert 112,4 in die Atomgewichtstabelle aufgenommen worden, weil er dem Ergebnis der letzten und zuverlässigsten, dieses Element betreffenden Arbeiten, die von Morse und Jones[1]), Morse und Arbuckle[2]) und Bucher[3]) ausgeführt sind, am nächsten kommt.

Nun sind G. P. Baxter und M. A. Hines[4]) zu einer Neubearbeitung dieses Gegenstandes dadurch veranlasst worden, dass sie bei Untersuchungen über das spezifische Gewicht des Kadmiumchlorids letzteres in überaus reinem Zustande erhielten, und es selbstverständlich nahe lag, ein solches Präparat auch zur Bestimmung des Atomgewichts zu verwenden.

Das Ausgangsmaterial stellten sich die Verfasser aus metallischem Kadmium her, das sie in Königswasser lösten und nach dem Wegkochen des entstandenen Chlors und der Stickstoffoxyde in sehr verdünntem Zustande fraktioniert mit Schwefelwasserstoff fällten. Die ersten Fraktionen wurden wegen ihres Gehaltes an anderen Metallsulfiden verworfen. Bei den späteren, reineren Fraktionen zeigte sich die Schwierigkeit, dass das Auswaschen des in kolloidalen Zustand übergehenden Kadmiumsulfids längere Zeit in Anspruch nahm. Dabei verwandelte sich die erst gelbe, pulverige Form desselben in orangerote Kristalle. Zur weiteren

[1]) American chemical Journal **14**, 261; diese Zeitschrift **31**, 730.

[2]) American chemical Journal **20**, 536; diese Zeitschrift **39**, 405.

[3]) Dissertation, John Hopkins University, Baltimore 1895; diese Zeitschrift **36**, 746.

[4]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **44**, 158.

Reinigung wurde es wieder in Salzsäure gelöst und aus sehr verdünnter, erst saurer, dann durch Ammoniak neutralisierter Lösung mit Schwefelwasserstoff nochmals ausgefällt. Die bei den einzelnen, getrennt behandelten Fraktionen erhaltenen Niederschläge wurden in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und bis zum Verschwinden der überschüssigen Säure erhitzt.

Aus dem so erhaltenen Kadmiumsulfat wurde das Kadmium elektrolytisch abgeschieden und in reiner Salzsäure gelöst. Das hierdurch gebildete Kadmiumchlorid wurde mit der berechneten Menge Chlorammonium so weit konzentriert. dass das Kadmiumchloridchlorammonium auszukristallisieren begann, und die Kristalle mehrmals umkristallisiert. Zu den definitiven Analysen wurde Material aus zwei nach obigem Verfahren erhaltenen Fraktionen, die vor der Wägung durch entsprechendes Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom von Chlorammonium befreit wurden, und noch von der Bestimmung des spezifischen Gewichts übrig gebliebenes Kadmiumchlorid verwandt.

Zur Reinigung des Silbers und zur Feststellung des Verhältnisses einerseits von Kadmiumchlorid zu Chlorsilber und andererseits von Kadmiumchlorid zu Silber bedienten sich Baxter und Hines genau derselben Verfahren, wie sie von Richards und Wells bei der Bestimmung des Atomgewichts von Chlor und Natrium benutzt worden waren und in dieser Zeitschrift [1]) schon ausführlicher beschrieben sind. Zu erwähnen wäre nur, dass das Kadmiumchlorid beim Erhitzen Neigung zum Sublimieren zeigte, und das Schiffchen, in dem es enthalten war, dadurch an dem Glasrohr leicht festklebte. Deshalb wurde es auf ein Gestell von dickem Platindraht gesetzt und noch vor dem Erkalten im Chlorwasserstoffstrom mittels eines Glasstabes von demselben entfernt. Durch verschiedene Versuche wurde festgestellt, dass das Kadmiumchlorid beim Erhitzen und Überleiten von Chlorwasserstoff diesen nicht aufnimmt, und dass sich hierbei auch wahrscheinlich keine basischen Verbindungen bilden. Als einzige Verunreinigungen zeigten sich ganz geringe Spuren Platin, über deren Herkunft Sicheres nicht festgestellt werden konnte, und deren Gewicht bestimmt und von dem gewogenen Kadmiumchlorid abgezogen wurde.

Die Resultate der so ausgeführten Bestimmungen sind in den folgenden beiden Tabellen angegeben:

---

[1]) **45**, 459.

Reihe 1.

$CdCl_2 : 2\,AgCl$.

1	5,53496	0,00082	0,00007	8,65045	0,00132	0,00304	0,00139	5,53421	8,65356	112,475
2	7,77846	0,00096	0,00008	12,16021	0,00180	0,00254	0,00071	7,77758	12,16166	112,471
3	8,87951	0,00034	0,00000	13,88235	0,00030	0,00130	0,00009	8,87917	13,88344	112,481
									Mittel:	112,476

Reihe 2.

$CdCl_2 : 2\,Ag$.

4	4,92898	0,00040	0,00003	5,80263	−0,00200	4,92861	5,80063		112,463
5	3,86525	0,00057	0,00019	4,54911	−0,00020	3,86487	4,54891		112,454
6	5,08571	0,00042	0,00022	5,98549	+0,00020	5,08551	5,98569		112,451
7	5,84375	0,00047	0,00007	6,87704	0,00000	5,84335	6,87704		112,468
8	5,99963	0,00011	0,00000	7,06084	0,00000	5,99952	7,06084		112,468
9	3,73113	0,00021	0,00000	4,39095	0,00000	3,73092	4,39095		112,467
								Mittel:	112,462
								Mittel von Reihe 1 und 2:	112,469

Für das Atomgewicht des Chlors ist hierbei die neuerdings ermittelte Zahl 33,473 und für das des Silbers 107,93 angenommen.

Baxter und Hines glauben, dass der Mittelwert aus beiden Bestimmungsreihen, 112,469 — abgerundet 112,47 — dem wahren Atomgewicht des Kadmiums am nächsten kommt, da die Resultate der ersten Reihe wahrscheinlich um eine geringe Spur zu hoch, die der zweiten Reihe um eben so viel zu niedrig sind. Rechnet man mit der Zahl 107,92 für das Atomgewicht des Silbers, die auf Grund des neuen

Atomgewichts für das Chlor mehr der Wahrheit entspricht, so erniedrigt sich das Atomgewicht des Kadmiums auf 112,46. Da nun dieser Wert um + 0,1 von den durch neuere Untersuchungen erhaltenen Zahlen abweicht, haben Baxter und Hines im Verein mit H. L. Frevert[1]) es unternommen, durch die Analyse des Kadmiumbromids einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des unter Anwendung von Kadmiumchlorid erhaltenen Wertes zu führen. Als Ausgangsmaterial benutzten sie durch fraktionierte Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenes Kadmiumchlorid, wie sie es auch früher angewandt hatten. Die Umwandlung desselben in Sulfat und dann in metallisches Kadmium geschah wie vorher. Als Kathode bedienten sich die Verfasser, nachdem sich herausgestellt hatte, dass an Platinblechelektroden sich ausscheidendes, schwammiges Kadmium Sulfat in bedeutender Menge eingeschlossen enthielt, einer mit wenig weichem Paraffin überzogenen Platinschale, von der das Metall nachher leicht zu entfernen war.

Zur Überführung in das Bromid wurde das Kadmium in einem Quarzgefäss mit bromwasserstoffhaltigem Wasser übergossen, sorgfältigst gereinigtes, von jeder Spur Chlor und Jod befreites Brom in kleinen Portionen bis zur fast vollständigen Lösung hinzugefügt und erhitzt, um das überschüssige Brom zu vertreiben. Dann wurde filtriert und, immer unter Anwendung von Platingeräten, eingeengt, bis sich Kristalle auszuscheiden begannen. Nach mehrmaliger Umkristallisation und jedesmaligem Trocknen durch Zentrifugieren wurde ein sulfatfreies Salz erhalten, von dem die letzten Spuren Wasser durch Stehenlassen über Ätzkali im luftleeren Raum entfernt wurden.

Betreffs der Reinigung der anzuwendenden Reagenzien und der Ausführung der Analyse, die sich nicht wesentlich von schon früher beschriebenen Verfahren unterschied, verweise ich auf das Original. Das von allen Verunreinigungen möglichst befreite Kadmiumbromid wurde unter allen Vorsichtsmafsregeln gewogen und die etwa doch noch vorhandenen fremden Bestandteile, in der Hauptsache aus Spuren Platin und Kieselsäure bestehend, von dem Gewicht abgezogen. Dann wurde eine einprozentige, wässrige Lösung des gewogenen Kadmiumbromids hergestellt und eine ebenfalls einprozentige, salpetersaure Lösung der genau entsprechenden Menge Silber hinzugefügt. Bei 3 Analysen

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **49**, 415.

(No. 4, 5 und 8) wurde die Bromidlösung zu dem Silbernitrat gegossen. Nach längerem Absitzenlassen des Niederschlages wurde in der überstehenden Flüssigkeit ein etwaiger Überschuss von Bromid oder Silber mit Hilfe des Nephelometers unter Anwendung von $^n/_{100}$-Lösungen beider Salze bestimmt. Schliesslich wurde der Niederschlag durch einen Gooch-Tiegel filtriert, erst bei 140°, dann bei 200° getrocknet und gewogen. Spuren von Wasser, die auch hiernach noch in dem Silberbromid zurückgeblieben waren, wurden durch Überführen desselben in einen Porzellantiegel und darauffolgendes Schmelzen bestimmt. Zur Ermittelung von in den Filtraten vorhandenem Bromsilber diente wieder das Nephelometer und auch das Gewicht durch den Gooch-Tiegel durchgegangener Asbestfasern wurde bestimmt und abgezogen. Dass keine irgend welchen Einfluss auf das Resultat ausübenden fremden Substanzen in dem zur Wägung gelangten Bromsilber eingeschlossen waren, zeigt die fast völlige Gleichheit des Verhältnisses des angewandten Silbers zu dem resultierenden Silberbromid. Die Ergebnisse der so ausgeführten Analysen sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

$Ag = 107{,}930$ $Br = 79{,}955$

Reihe 1: $CdBr_2 : 2Ag$

1	11,46220	0,00008	0,00004	9,08409	— 0,00030	11,46216	9,08379	112,468
2	6,82294	0,00018	0,00006	5,40734	— 0,00010	6,82282	5,40724	112,461
3	6,75435	0,00011	+ 0,00004	5,35297	— 0,00020	6,75420	5,35277	112,465
4	7,08590	0,00006	0,00004	5,61567	+ 0,00030	7,08588	5,61597	112,449
5	5,13867	0,00008	0,00000	4,07236	— 0,00010	5,13859	4,07226	112,473
6	5,84328	0,00008	0,00004	4,63092	— 0,00020	5,84324	4,63072	112,471
7	5,99712	0,00008	0,00000	4,75269	— 0,00010	5,99704	4,75259	112,472
8	5,90811	0,00017	0,00002	4,68200	0,00000	5,90796	4,68200	112,472

Mittel (unter Ausschluss von No. 4) = 112,470

Reihe 2: $CdBr_2 : 2AgBr$

9	11,46220	0,00008	0,00004	15,81286	0,00024	0,00024	0,00033	11,46216	15,81319	112,466
10	6,82294	0,00018	0,00006	9,41251	0,00028	0,00044	0,00000	6,82282	9,41267	112,469
11	6,75435	0,00011	+0,00004	9,31815	0,00028	0,00043	0,00000	6,75420	9,31830	112,460
12	7,08590	0,00006	0,00004	9,77557	0,00013	0,00053	0,00052	7,08588	9,77649	112,444
13	5,13867	0,00008	0,00000	7,08897	0,00007	0,00043	0,00000	5,13859	7,08933	112,461
14	5,84328	0,00008	6,00004	8,06076	0,00005	0,00033	0,00026	5,84324	8,06130	112,467
15	5,99712	0,00008	0,00000	8,27321	0,00012	0,00020	0,00031	5,99704	8,27360	112,463
16	5,90811	0,00017	0,00002	8,15022	0,00015	0,00037	0,00026	5,90796	6,15070	112,463

Mittel (unter Ausschluss von No. 12) — 112,464
Mittel von Reihe 1 und 2 112,467

Aber auch die Analysen des Kadmiumchlorids wurden noch einmal von den Verfassern wiederholt, und zwar aus folgendem Grund. Es hatte sich gezeigt, dass über Phosphorpentoxyd getrockneter Chlorwasserstoff mit diesem unter Bildung von Phosphoroxychlorid reagiert und ebenso Bromwasserstoff, wobei natürlich Phosphoroxybromid entsteht. Da nun so behandeltes Chlorwasserstoffgas bei den Versuchen mit Chlorkadmium angewandt war, führten sie zwei weitere Reihen von Analysen desselben aus, bei denen das Salzsäuregas nur durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wurde. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

$Ag = 107{,}930 \qquad Cl = 35{,}473.$

$CdCl_2 : 2Ag$

No. der Analyse	Gewicht des $CdCl_2$ im Vakuum in *g*	Gewicht des Rückstandes in *g*	Gewichtsverlust des Schiffchens in *g*	Gewicht des Ag im Vakuum in *g*	Gewicht des Silbers in *g*	Korrigiertes Gewicht von $CdCl_2$ in *g*	Korrigiertes Gewicht von Ag in *g*	Atomgewicht von Kadmium
17	5,62511	0,00015	0,00004	6,61993	0,00000	5,62500	6,61193	112,472
18	6,81040	0,00026	0,00017	8,01516	0,00020	6,81031	8,01496	112,470
19	5,50097	0,00017	0,00009	6,47393	0,00000	5,50089	6,47393	112,470

Mittel 112,471

$Cd\,Cl_2 : 2\,Ag\,Cl$

20	6,11757	0,00004	+0,00003	9,56432	0,00013	0,00024	0,00147	6,11750	9,56590	112,470
21	6,81040	0,00026	0,00017	10,64731	0,00010	0,00061	0,00136	6,81031	10.64918	112,471
22	5,50097	0,00017	0,00009	8,59940	0,00008	0,00052	0,00190	5,50089	8,60174	112,469

Mittel 112,470

Baxter, Hines und Frevert stellten aber auch noch fest, dass durch Anwenden von Phosphorpentoxyd zum Trocknen des von ihnen benutzten Bromwasserstoffgases nicht die geringste Beeinflussung der Ergebnisse verursacht wurde. Das Mittel aus allen von ihnen ausgeführten Bestimmungen beträgt 112,469.

Zum Schluss geben die Verfasser eine Zusammenstellung aller bisher für das Atomgewicht des Kadmiums von den verschiedenen Forschern gefundenen Werte. Der von ihnen erhaltene stimmt am besten mit den von Bucher ermittelten Zahlen 112,30 und 112,46 — Mittel 112,39 — überein.

Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffes in mineralischen und organischen Substanzen.

Von

Professor A. P. Lidoff.

Bekanntlich gibt es bis jetzt keine spezielle Methode zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffes.

Gewöhnlich wird die Prüfung auf Wasserstoff gleichzeitig mit derjenigen auf Kohlenstoff ausgeführt. Zu diesem Zwecke mischt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz mit dem mehrfachen Volumen vorher ausgeglühten Kupferoxydes. Die Mischung wird in ein kleines Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, und dann schüttet man noch etwas Kupferoxyd darüber. Auf das Probierröhrchen setzt man einen guten, ein Gasentbindungsröhrchen tragenden Stopfen und erhitzt dann die Mischung zum Glühen. Wenn das entwickelte Gas in Barytlösung einen weissen Niederschlag hervorruft, so erkennt man. dass die Substanz Kohlenstoff enthält. Wenn man beobachtet, dass sich im Probierröhrchen oder in dem Gasentbindungsröhrchen Wassertropfen kondensieren, so kann man daraus schliessen, dass die Substanz auch Wasserstoff enthält.

Auf dasselbe Prinzip gründet sich auch die jetzt viel angewandte Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes. Zuerst von Lavoisier vorgeschlagen, hat sie durch Gay-Lussac, Thénard, Berzelius, Liebig, Blau, Hess und Dennstedt sehr sinnreiche Verbesserungen und Vereinfachungen erfahren und jetzt eine hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht.

Nichtsdestoweniger wird auch jetzt noch die Elementaranalyse organischer Substanzen als eine der schwierigsten Arbeitsmethoden angesehen, denn um richtige und bei wiederholten Analysen immer gleiche

Ergebnisse zu erhalten, ist es unbedingt nötig, die kleinsten Einzelheiten der Ausführung streng und peinlich zu beachten. Dazu kommt noch, dass die Elementaranalyse zwar in den Händen eines erfahrenen und gewandten Chemikers sehr genaue und zuverlässige Ergebnisse liefert, nicht aber in den Händen von Anfängern, bei denen sehr oft grosse Fehler vorkommen. Die unten angeführten Daten beweisen, in welchen Grenzen sich die gewöhnlichen Fehler der Wasserstoffbestimmung im Mittel bewegen. Im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, Jahrgang 1905, wurden 46 Elementaranalysen organischer Substanzen veröffentlicht. 42 Wasserstoffbestimmungen lieferten höhere Zahlen, als es die Theorie verlangt, und zwar betrug der Fehler im Mittel + 0,1 %. 4 Bestimmungen ergaben weniger, und zwar betrug der Fehler im Mittel — 0,47 % (Maximum — 0,69 %, Minimum — 0,01 %). Im Bulletin de la Société chimique de Paris, 1893, II, wurden 64 Analysen organischer Substanzen veröffentlicht. 63 davon lieferten bei der Wasserstoffbestimmung zu hohe Resultate; im Mittel betrug der Fehler + 0,2 % (Maximum + 0,5 %, Minimum + 0,02 %) und eine ein zu niedriges Resultat.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1890, II, sah ich die ersten 88 Elementaranalysen organischer Substanzen durch. 81 davon lieferten bei der Wasserstoffbestimmung ein zu hohes Resultat; der Fehler betrug im Mittel + 0,29 % (Maximum + 0,77 %). 7 Analysen gaben ein zu niedriges Resultat; der Fehler betrug im Mittel — 0,22 % (Minimum — 0,02 %).

Man kann danach annehmen, dass die gewöhnliche Fehlergrenze etwa 0,3 %, beträgt, und dass der Fehler meist in positiver Richtung liegt.

Im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, Jahrgang 1905, Seite 940. sowie in der Zeitschrift »Azetylen in Wissenschaft und Industrie«, 1905, Seite 128, veröffentlichte ich in Gemeinschaft mit M. J. Kuznezoff eine Arbeit: »Das Verhalten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu glühendem Magnesium«. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung auf glühendes Magnesium fast quantitativ gespalten werden, indem der Kohlenstoff vom Magnesium gebunden und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Später hatte ich Gelegenheit, diese Beobachtung auch auf gasförmige anorganische Wasserstoffverbindungen auszudehnen, und zwar auf Ammoniak, Salzsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. Es ergab

sich, dass sich diese Verbindungen ganz analog den Kohlenwasserstoffen verhalten.

Auf Grund dieser Beobachtung lag es nahe, zu prüfen, ob nicht bloss gasförmige, sondern auch flüssige und feste Substanzen sich in dieser Hinsicht ebenso verhalten.

Die ersten ausgeführten Proben haben dies bestätigt und ergaben, dass bei Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln das Glühen der Substanzen mit metallischem Magnesium eine einfache, rasche und zuverlässige Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Wasserstoffes in den meisten gasförmigen, flüssigen und festen mineralischen und organischen Substanzen darstellt. Die Arbeit lässt sich am zweckmäßigsten mit dem bekannten Gasvolumeter von Lunge ausführen. Das Glühen führt man in dickwandigen Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase von 120 bis 130 *mm* Länge und mit mehr als 7 bis 9 *mm* lichter Weite aus. In einem solchen Röhrchen nehmen 2 bis $2^1/_2$ *g* pulverförmiges Magnesium eine Höhe von 90 bis 100 *mm* ein. Das zu diesem Zwecke anzuwendende Magnesium muss unbedingt vorher in einem Strome trockenen und chemisch reinen Wasserstoffes geglüht werden. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, weil wiederholte Versuche mit verschiedenen Sorten käuflichen Magnesiums gezeigt haben, dass das pulverförmige Magnesium immer eine grössere oder kleinere Menge wahrscheinlich mechanisch eingeschlossenen Wassers enthält, welches beim Glühen im Wasserstoffstrome durch das Magnesium zersetzt wird. Gewöhnlich entwickelt 1 *g* des vorher nicht geglühten Magnesiums 5 bis 10 *cc* Wasserstoff, reduziert auf 0^0 und 760 *mm* Barometerstand. Nach dem Glühen dagegen entwickelte dieselbe Menge nicht mehr als 0,2 bis 1 *cc*.

Wenn die Substanz 3 bis 7 Gewichtsprozente Wasserstoff enthält, verwendet man für die Analyse genau 100 *mg*. In diesem Falle erhält man nach dem Umrechnen des gefundenen Volumens auf Gewicht die Menge des Wasserstoffes in Milligrammen und Prozenten. Enthält die Substanz 7 bis 10 Gewichtsprozente Wasserstoff, so verwendet man genau 50 *mg*, enthält sie 10 bis 15 Gewichtsprozente und mehr, 25 *mg*; enthält sie nur bis zu 3 %, so verwendet man 200 bis 500 *mg*. Die abgewogene Menge Substanz wird in einer kleinen gläsernen Reibschale mit 0,6 bis 1 *g* Magnesium vermischt und zerrieben. Die Mischung bringt man in ein vorher sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Probierröhrchen. Bei sauerstoffreichen Substanzen muss man vorsichtig sein

und die Mischung mit einer grösseren Menge Magnesium vornehmen (etwa auf 100 *mg* Substanz 1000 *mg* Magnesium), da anderenfalls (zum Beispiel, wenn man 0,5 bis 1 *g* Weinsäure mit 0,5 bis 1 *g* Magnesium mischt) sich wegen der Verbrennung des Magnesiums auf Kosten des gebundenen Sauerstoffes die Temperatur so steigert, dass explosionsartige Verpuffungen und Zertrümmerungen des Röhrchens erfolgen. Das Gläschen, in welchem die Substanz abgewogen worden ist, sowie auch die Reibschale werden einigemal mit pulverigem ausgeglühtem Magnesium nachgespült, und dieses Magnesium wird ebenfalls in das Probierröhrchen geschüttet. Wenn die Mischung weniger als 80 *mm* der Höhe des Röhrchens einnimmt, schüttet man noch eine Schicht Magnesium auf, bis die genannte Grenze erreicht ist. Oben über das Magnesium bringt man eine kleine Spirale aus Aluminiumblech, setzt dann den Pfropfen mit dem Gasentbindungsröhrchen auf und stellt nun mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches die Verbindung mit dem zur Messung des entwickelten Gases dienenden Rohr des Gasvolumeters her. Da infolgedessen im Innern des Apparates ein kleiner Überdruck eintritt (0,2 bis 0,4 *cc*), so lässt man die entsprechende Menge Luft aus dem Apparate austreten. Dann wird der Apparat geprüft, ob er hermetisch schliesst. Zu diesem Zwecke senkt man das Druckrohr auf 300 bis 400 *mm*, wodurch im Innern des Apparates eine kleine Luftverdünnung eintritt. Wenn 10 bis 15 Minuten, nachdem man das Druckrohr wieder gehoben hat, der Stand des Quecksilbers wie vorher genau unter dem Hahn bleibt, so ist der Beweis erbracht, dass Luft nicht in den Apparat eindringen kann, der Apparat also hermetisch dicht ist. Ehe man das Probierröhrchen glüht, stellt man wieder eine kleine Verdünnung von ungefähr 100 *mm* her und fängt dann damit an, die obere Schicht des Magnesiums zu glühen. Ist dieselbe rotglühend (wegen der Abscheidung des Siliziums, welches das Magnesium aus der Kieselsäure reduziert, wird das Röhrchen schwarz), dann schreitet man sehr langsam mit dem Glühen fort, bis zu der Stelle, wo sich die Mischung des Magnesiums mit der zu analysierenden Substanz befindet.[1]) Es versteht sich von selbst, dass man in dem Mafse, wie die Wasserstoffentwickelung fortschreitet, das Druckrohr mehr und mehr senkt, um im Innern des Apparates stets eine kleine Verdünnung zu erhalten. Keinenfalls darf man die Mischung von Anfang an erhitzen; es ist

[1]) Wie Versuche gezeigt haben, wird das Glühen am besten mittels eines kleinen elektrischen Öfchens ausgeführt.

wichtig, dass im vorderen Ende des Röhrchens immer eine Schicht glühenden metallischen Magnesiums vorhanden ist. In dieser Schicht werden die Dämpfe des Wassers, der Kohlenwasserstoffe und anderer flüchtiger Wasserstoffverbindungen unter Abscheidung des freien Wasserstoffes zersetzt.

Wie die erhaltenen Resultate beweisen, liefert die Methode, wenn auch nicht immer, so doch meistens gut übereinstimmende und genaue Resultate. Im Vergleich mit der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Substanzen hat das Verfahren den nicht unbedeutenden Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung. Im ganzen wurden mehr als 40 Wasserstoffbestimmungen mit Materialien gemacht, deren wichtigere Konstanten kontrolliert wurden, und welche meistens von Kahlbaum bezogen waren. Alle Angaben sind auf 100 *mg* Substanz berechnet.

I. Mineralische Substanzen.

1. Ammoniumchlorid NH_4Cl.

						In *mg* und %
Berechnet	83,4 *cc*	bei	760 *mm*	und	0° . .	7,47
Gefunden	80,8 «	«	760 «	«	0° . .	7,23
						— 0,24 %.

2. Mohr'sches Salz in kleinen Kristallen

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6$ aq.

						In *mg* und %
Berechnet	55,8 *cc*	bei	760 *mm*	und	0° . .	5,10
Gefunden	63,2 «	«	760 «	«	0° . .	5,65
						+ 0,55 %.

Unter der Annahme, dass die kleinen Kristalle ausser Kristallwasser auch etwas hygroskopisches Wasser enthalten, kann man die erhaltenen Resultate nicht schlecht nennen.

3. Mononatriumkarbonat $NaHCO_3$.

α

						In *mg* und %
Berechnet	13,3 *cc*	bei	760 *mm*	und	0° . .	1,19
Gefunden	15,9 «	«	760 «	«	0° . .	1,42
						+ 0,23 %.

β.

						In *mg* und %
Berechnet	13,3 *cc*	bei	760 *mm*	und	0° . .	1,19
Gefunden	12,1 «	«	760 «	«	0° . .	1,08
						— 0,11 %.

und die Mischung mit einer grösseren Menge Magnesium vornehmen (etwa auf 100 *mg* Substanz 1000 *mg* Magnesium), da anderenfalls (zum Beispiel, wenn man 0,5 bis 1 *g* Weinsäure mit 0,5 bis 1 *g* Magnesium mischt) sich wegen der Verbrennung des Magnesiums auf Kosten des gebundenen Sauerstoffes die Temperatur so steigert, dass explosionsartige Verpuffungen und Zertrümmerungen des Röhrchens erfolgen. Das Gläschen, in welchem die Substanz abgewogen worden ist, sowie auch die Reibschale werden einigemal mit pulverigem ausgeglühtem Magnesium nachgespült, und dieses Magnesium wird ebenfalls in das Probierröhrchen geschüttet. Wenn die Mischung weniger als 80 *mm* der Höhe des Röhrchens einnimmt, schüttet man noch eine Schicht Magnesium auf, bis die genannte Grenze erreicht ist. Oben über das Magnesium bringt man eine kleine Spirale aus Aluminiumblech, setzt dann den Pfropfen mit dem Gasentbindungsröhrchen auf und stellt nun mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches die Verbindung mit dem zur Messung des entwickelten Gases dienenden Rohr des Gasvolumeters her. Da infolgedessen im Innern des Apparates ein kleiner Überdruck eintritt (0,2 bis 0,4 *cc*), so lässt man die entsprechende Menge Luft aus dem Apparate austreten. Dann wird der Apparat geprüft, ob er hermetisch schliesst. Zu diesem Zwecke senkt man das Druckrohr auf 300 bis 400 *mm*, wodurch im Innern des Apparates eine kleine Luftverdünnung eintritt. Wenn 10 bis 15 Minuten, nachdem man das Druckrohr wieder gehoben hat, der Stand des Quecksilbers wie vorher genau unter dem Hahn bleibt, so ist der Beweis erbracht, dass Luft nicht in den Apparat eindringen kann, der Apparat also hermetisch dicht ist. Ehe man das Probierröhrchen glüht, stellt man wieder eine kleine Verdünnung von ungefähr 100 *mm* her und fängt dann damit an, die obere Schicht des Magnesiums zu glühen. Ist dieselbe rotglühend (wegen der Abscheidung des Siliziums, welches das Magnesium aus der Kieselsäure reduziert, wird das Röhrchen schwarz), dann schreitet man sehr langsam mit dem Glühen fort, bis zu der Stelle, wo sich die Mischung des Magnesiums mit der zu analysierenden Substanz befindet.[1]) Es versteht sich von selbst, dass man in dem Maſse, wie die Wasserstoffentwickelung fortschreitet, das Druckrohr mehr und mehr senkt, um im Innern des Apparates stets eine kleine Verdünnung zu erhalten. Keinenfalls darf man die Mischung von Anfang an erhitzen; es ist

[1]) Wie Versuche gezeigt haben, wird das Glühen am besten mittels eines kleinen elektrischen Öfchens ausgeführt.

wichtig, dass im vorderen Ende des Röhrchens immer eine Schicht glühenden metallischen Magnesiums vorhanden ist. In dieser Schicht werden die Dämpfe des Wassers, der Kohlenwasserstoffe und anderer flüchtiger Wasserstoffverbindungen unter Abscheidung des freien Wasserstoffes zersetzt.

Wie die erhaltenen Resultate beweisen, liefert die Methode, wenn auch nicht immer, so doch meistens gut übereinstimmende und genaue Resultate. Im Vergleich mit der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Substanzen hat das Verfahren den nicht unbedeutenden Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung. Im ganzen wurden mehr als 40 Wasserstoffbestimmungen mit Materialien gemacht, deren wichtigere Konstanten kontrolliert wurden, und welche meistens von Kahlbaum bezogen waren. Alle Angaben sind auf 100 *mg* Substanz berechnet.

I. Mineralische Substanzen.

1. Ammoniumchlorid NH_4Cl.

						In *mg* und %
Berechnet	83,4 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0 .	. 7,47
Gefunden	80,8 «	«	760 «	«	0^0 .	. 7,23
						— 0,24 %.

2. Mohr'sches Salz in kleinen Kristallen

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6$ aq.

						In *mg* und %
Berechnet	55,8 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0 .	. 5,10
Gefunden	63,2 «	«	760 «	«	0^0 .	. 5,65
						+ 0,55 %.

Unter der Annahme, dass die kleinen Kristalle ausser Kristallwasser auch etwas hygroskopisches Wasser enthalten, kann man die erhaltenen Resultate nicht schlecht nennen.

3. Mononatriumkarbonat $NaHCO_3$.

α

						In *mg* und %
Berechnet	13,3 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0 .	. 1,19
Gefunden	15,9 «	«	760 «	«	0^0 .	. 1,42
						+ 0,23 %.

β.

						In *mg* und %
Berechnet	13,3 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0 .	. 1,19
Gefunden	12,1 «	«	760 «	«	0^0 .	. 1,08
						— 0,11 %.

In diesem Falle entweicht mit dem Wasserstoff eine kleine Menge Kohlenoxydes, welches zu Kohlensäure verbrennt und so aus dem Volumen des Wasserstoffes entfernt wird.

4. Ausgeglühtes Natriumchlorid NaCl.

	In *mg* und %
Berechnet 0,0 *cc* bei 760 *mm* und 0° . .	0,0
Gefunden 0,5 « « 760 « « 0° . .	0,04
	+ 0,04 %.

5. Kalialaun $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24$ aq.

α.

	In *mg* und %
Berechnet 55,8 *cc* bei 760 *mm* und 0° . .	5,00
Gefunden 57,7 « « 760 « « 0° . .	5,16
	+ 0,16 %.

β.

	In *mg* und %
Berechnet 55,8 *cc* bei 760 *mm* und 0° . .	5,00
Gefunden 56,0 « « 760 « « 0° . .	5,01
	+ 0,01 %.

6. Borsäure H_3BO_3.

	In *mg* und %
Berechnet 53,9 *cc* bei 760 *mm* und 0° . .	4,83
Gefunden 63,8 « « 760 « « 0° . .	5,71
	+ 0,88 %.

Es wurde beobachtet, dass sich in diesem Falle neben dem Wasserstoff schwere weisse Dämpfe bildeten. Da der Versuch gezeigt hatte, dass die Borsäure nur 0,08 % hygroskopisches Wasser enthielt, so kann man die Vermehrung des Volumens nicht dem Wasser zuschreiben. Vielleicht bildet sich unter diesen Versuchsbedingungen Borwasserstoffsäure B_3H, welche der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H analog sein soll.

7. Hexachlorkohlenstoff C_2Cl_6.

	In *mg* und %
Berechnet 0,0 *cc* bei 760 *mm* und 0° . .	0,0
Gefunden 2,1 « « 760 « « 0° . .	0,18
	+ 0,18 %.

8. Schwefelsaures Hydrazin $N_2H_4\,2\,H_2SO_4$.

							In *mg* und %
Berechnet	68,8 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	. .	6,17
Gefunden	64,2 «	«	760 «	«	0°	. .	5,75
							— 0,42 %.

9. Rhodanammonium NH_4CNS.

							In *mg* und %
Berechnet	58,7 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	. .	5,26
Gefunden	60,6 «	«	760 «	«	0°	. .	5,42
							+ 0,16 %.

10. Cyannickel $Ni(CN)_2 + x\,aq.$

Nach den Angaben der Literatur ist der Wassergehalt des Cyannickels unbekannt oder wird zu $1^1/_2$ aq. angegeben. Das Salz wurde im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

α.

						In *mg* und %
Berechnet für $Ni(CN)_2 + 2\,aq.$	30,4 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	2,73
Berechnet für $Ni(CN)_2 + 1^1/_2\,aq.$	24,3 «	«	760 «	«	0°	2,18
Gefunden	33,2 «	«	760 «	«	0°	2,97
						gegen die erste Formel + 0,24 %
						gegen die zweite Formel + 0,79 %.

β.

						In *mg* und %
Berechnet für $Ni(CN)_2 + 2\,aq.$	30,5 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	2,73
Berechnet für $Ni(CN)_2 + 1^1/_2\,aq.$	24,3 «	«	760 «	«	0°	2,18
Gefunden	28,7 «	«	760 «	«	0°	2,49
						gegen die erste Formel — 0,24 %
						gegen die zweite Formel + 0,31 %.

Auf diese Zahlen gestützt. kann man sagen, dass das Cyannickel 2 Moleküle Kristallwasser enthält.

11. Ein Tropfen Wasser H_2O.

Unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und den Dimensionen der Bürettenöffnung wiegt ein Tropfen Wasser aus einer (in $^1/_5$ *cc* geteilten) 25 *cc* enthaltenden Bürette 40 bis 50 *mg*.

a) Bürette mit kleiner Öffnung.

Ein Tropfen Wasser wog im Mittel von 5 Wägungen 41,1 *mg*. Man liess einen Tropfen Wasser genau auf den Boden des ganz trockenen Röhrchens fliessen und gab dann, wie gewöhnlich, eine Schicht von 10 bis 11 *cc* ausgeglühten Magnesiums in das Röhrchen.

	In *mg*
Berechnet für 41,1 *mg* Wasser 51,0 *cc* bei 760 *mm* und 0°	4,56
Gefunden . . . . . 54,6 « « 760 « « 0°	4,89
	+ 0,33 *mg*.

b) Bürette mit grösserer Öffnung.

Ein Tropfen Wasser hatte im Mittel von 5 Wägungen ein Gewicht von 46,8 *mg*.

	In *mg*
Berechnet für 46,8 *mg* Wasser 58,1 *cc* bei 760 *mm* und 0°	5,20
Gefunden . . . . . 61,0 « « 760 « « 0°	5,46
	+ 0,26 *mg*.

II. Organische Substanzen.

12. Paraformaldehyd CH_2O.

	In *mg* und %
Berechnet 74,4 *cc* bei 760 *mm* und 0° .	6,66
Gefunden 71,3 « « 760 « « 0° .	6,38
	— 0,28 %.

13. Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Gewöhnlicher Zucker).

	In *mg* und %
Berechnet 71,8 *cc* bei 760 *mm* und 0° .	6,43
Gefunden 72,5 « « 760 « « 0° .	6,49
	+ 0,06 %.

14. Weizenstärke $C_6H_{10}O_5$.

	In *mg* und %
Berechnet 68,9 *cc* bei 760 *mm* und 0° .	6,17
Gefunden 71,0 « « 760 « « 0° .	6,35
	+ 0,18 %.

15. Essigsaures Silber $AgC_2H_3O_2$.

	In *mg* und %
Berechnet 20,1 *cc* bei 760 *mm* und 0° .	1,80
Gefunden 23,3 « « 760 « « 0° .	2,08
	+ 0,28 %.

16. Saures weinsaures Kalium $C_4H_5KO_6$.

							In *mg* und %
Berechnet	29,7 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	2,66
Gefunden	34,3 «	«	760 «	«	0^0	.	3,07
							+ 0,41 %.

17. Weinsäure $C_4H_6O_6$.

							In *mg* und %
Berechnet	44,6 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	4,00
Gefunden	45,8 «	«	760 «	«	0^0	.	4,10
							+ 0,10 %.

18. Brechweinstein $C_4H_4K(SbO)O_6 + {}^1/_2$ aq.

							In *mg* und %
Berechnet	16,8 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	1,51
Gefunden	20,9 «	«	760 «	«	0^0	.	1,87
							+ 0,36 %.

19. Salizylsaures Natrium $C_6H_4OHCOONa + aq$.

							In *mg* und %
Berechnet	43,9 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	3,93
Gefunden	46,8 «	«	760 «	«	0^0	.	4,09
							+ 0,16 %.

Viel schlechtere Resultate erhält man bei der Bestimmung des Wasserstoffes in Fettsäuren und stickstoffhaltigen Substanzen.

20. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

α.

							In *mg* und %
Berechnet	139,6 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	12,5
Gefunden	116,5 «	«	760 «	«	0^0	.	10,4
							— 2,1 %.

β.

							In *mg* und %
Berechnet	139,6 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	12,50
Gefunden	122,7 «	«	760 «	«	0^0	.	10,98
							— 1,52 %.

γ.

							In *mg* und %
Berechnet	139,6 *cc*	bei	760 *mm*	und	0^0	.	12,50
Gefunden	115,6 «	«	760 «	«	0^0	.	10,35
							— 2,15 %.

Im Mittel von 3 Bestimmungen wurde weniger gefunden

$$\frac{(2{,}15 + 1{,}52 + 2{,}10)}{3} = 1{,}92\ ^0/_0.$$

Der abgeschiedene Wasserstoff brennt mit leuchtender Flamme; er enthält ohne Zweifel Kohlenwasserstoffe. Es kann aber auch sein, dass sich dies Verhalten durch die Beobachtung von Hebert[1]) erklären lässt, dessen Versuche zeigen, dass beim Glühen der hohen Glieder homologer Fettsäuren der Essigsäurereihe mit metallischem Natrium, Magnesium, Aluminium und Zink bis 350° C. sich Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe von sehr hohem Molekulargewicht (bis 22 Kohlenstoffatome im Molekül) bilden.

18. Orthotoluidin $C_6H_4CH_3.NH_2$.

									In *mg* und %
				α.					
Berechnet	93,9 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	.	.	8,41	
Gefunden	78,8 «	«	760 «	«	0°	.	.	7,04	
									— 1,37 %.
				β.					In *mg* und %
Berechnet	93,9 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	.	.	8,41	
Gefunden	73,9 «	«	760 «	«	0°	.	.	6,62	
									— 1,79 %.

19. Paratoluidin $C_6H_4CH_3.NH_2$.

									In *mg* und %
				α.					
Berechnet	93,9 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	.	.	8,41	
Gefunden	88,9 «	«	760 «	«	0°	.	.	7,96	
									— 0,45 %.
				β.					In *mg* und %
Berechnet	93,9 *cc*	bei	760 *mm*	und	0°	.	.	8,41	
Gefunden	92,7 «	«	760 «	«	0°	.	.	8,30	
									— 0,11 %.

Während die Ergebnisse bei der Untersuchung des festen Paratoluidins ganz befriedigend sind, weichen die bei der Untersuchung flüssigen Orthotoluidins erhaltenen sehr von der Theorie ab.

Dies erklärt sich wohl durch die grössere Flüchtigkeit des Orthotoluidins, es kann aber auch sein, dass der eine, neunte oder Imid-

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris 1905, S. 316.

wasserstoff unter den vorliegenden Bedingungen nicht vom Stickstoff getrennt wird, wenn die Amidogruppe in der Orthostelle steht.

Der freie Imidwasserstoff oder das Diimid, N_2H_2, ein inertes Gas von höherem spezifischem Gewicht als Stickstoff, in welchem der Wasserstoff fest gebunden ist, und welches durch Verbrennung mit Sauerstoff oder Kupferoxyd nicht zersetzt werden kann, wird von glühendem Magnesium wie Stickstoff selbst leicht absorbiert.[1])

20. Koffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$.

| | | |

21. Oxalsaures Ammonium $(NH_4)_2 C_2 O_4 + aq.$

		In *mg* und %
	α.	
Berechnet	78,6 *cc* bei 760 *mm* und 0°	7,04
Gefunden	80,1 « « 760 « « 0°	7,17
		+ 0,13 %.
	β.	In *mg* und %
Berechnet	78,6 *cc* bei 760 *mm* und 0°	7,04
Gefunden	83,8 « « 760 « « 0°	7,50
		+ 0,46 %.

22. Ameisensaures Ammonium $NH_4 HCO_2$.

		In *mg* und %
Berechnet	105,3 *cc* bei 760 *mm* und 0°	9,43
Gefunden	97,6 « « 760 « « 0°	8,74
		— 0,69 %.

23. Maleïnsäure $C_4 H_4 O_4$.

		In *mg* und %
Berechnet	38,4 *cc* bei 760 *mm* und 0°	3,44
Gefunden	39,2 « « 760 « « 0°	3,51
		+ 0,07 %.

24. Kampfer $C_{10} H_{16} O$.

		In *mg* und %
Berechnet	117,6 *cc* bei 760 *mm* und 0°	10,53
Gefunden	122,8 « « 760 « « 0°	10,99
		+ 0,46 %.

25. Nitronaphtalin $C_{10} H_7 . NO_2$.

		In *mg* und %
Berechnet	45,1 *cc* bei 760 *mm* und 0°	4,04
Gefunden	43,4 « « 760 « « 0°	3,88
		— 0,16 %.

26. Metanitroanilin $C_6 H_4 . NO_2 . NH_2$.

		In *mg* und %
	α.	
Berechnet	48,6 *cc* bei 760 *mm* und 0°	4,34
Gefunden	51,8 « « 760 « « 0°	4,63
		+ 0,29 %.

β. In *mg* und %

Berechnet 48,6 *cc* bei 760 *mm* und 0° . . 4,34
Gefunden 53,6 « « 760 « « 0° . . 4,79
+ 0,45 %.

27. Paranitroanilin $C_6H_4.NO_2.NH_2$.

In *mg* und %

Berechnet 48,6 *cc* bei 760 *mm* und 0° . . 4,34
Gefunden 50,1 « « 760 « « 0° . . 4,48
+ 0,14 %.

28. Jodoform CHJ_3.

Für die Analyse wurden 1000 *mg* verwandt, und die gefundenen Zahlen wurden auf 100 *mg* umgerechnet.

In *mg* und %

Berechnet 2,8 *cc* bei 760 *mm* und 0° . . 0,25
Gefunden 3,1 « « 760 « « 0° . . 0,28
+ 0,03 %.

29. Isatin $C_8H_5O_2N$. In *mg* und %

Berechnet 37,9 *cc* bei 760 *mm* und 0° . . 3,40
Gefunden 41,5 « « 760 « « 0° . . 3,71
+ 0,31 %.

30. Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$. In *mg* und %

Berechnet 42,5 *cc* bei 760 *mm* und 0° . . 3,81
Gefunden 45,7 « « 760 « « 0° . . 4,09
+ 0,28 %.

31. Thio-Indigo oder roter Indigo $C_{16}H_{10}N_2S_2$.

α. In *mg* und %

Berechnet 37,9 *cc* bei 760 *mm* und 0° . 3,40
Gefunden 39,0 « « 760 « « 0° . 3,49
+ 0,09 %.

β. In *mg* und %

Berechnet 37,9 *cc* bei 760 *mm* und 0° . 3,40
Gefunden 36,0 « « 760 « « 0° . 3,22
— 0,18 %.

Überschaut man die gefundenen Zahlen, so kann man feststellen, dass der Fehler bei den 13 Bestimmungen in mineralischen Substanzen (abgesehen vom Wasser) im Mittel = 0,26 % ist (das Maximum ist in einem Falle 0,88 %, das Minimum ist 0,01 %). Bei den 33 Bestimmungen des Wasserstoffes in verschiedenen organischen Substanzen war in 17 Fällen der Fehler positiv, in 16 negativ, das heisst es wurde weniger Wasserstoff gefunden als die Theorie verlangt. Im Mittel aller 33 Bestimmungen beträgt der Fehler 0,65 %.

Schliesst man aber die bei Fettsäuren und stickstoffhaltigen Substanzen (Azetamid, Orthotoluidin und Koffeïn), für welche diese Methode wenigstens in der beschriebenen einfachsten Form nicht anwendbar ist, erhaltenen Zahlen aus, so ergibt sich der mittlere Fehler aus 24 Bestimmungen zu 0,256 % (Maximum 0,69 %, Minimum 0,03 %.)

Die Methode ist gewiss weiterer Verbesserungen fähig, wodurch die Fehlergrenzen noch herabgesetzt werden können.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure.

Von

Gunner Jörgensen.

Hierzu Tafel I.

In meinem Aufsatz »Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat und als Ammoniumphosphomolybdat« [1]) habe ich kürzlich angegeben, dass ich viele Versuche über die Verwendung des Molybdänniederschlags zur direkten Bestimmung der Phosphorsäure ausgeführt habe, und daneben habe ich die nach dem Glühen des Molybdänniederschlags gefundenen Hauptergebnisse angeführt, jedoch ohne eine detaillierte Angabe über die Einzelbestimmungen mitzuteilen, was dadurch begründet ist, dass ich diese Methode für minder genau als die Molybdän-Magnesiummethode halte.

---

[1]) Det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, kgl. Hof-Boghandler Andr. Fr. Höst & Sön, Kopenhagen.

0,11

0,10

0,09

0,08

0,07

0,06

0,05

0,04

0,03

0,02

0,01

Phosphorescence enhybrid zinjeswirl

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Es zeigt sich indessen, dass die Chemiker stets bemüht sind, die direkte Molybdänmethode zu einer sehr genauen Methode auszuarbeiten, jedoch in der Regel, ohne eine genügend systematische Durchprüfung vorzunehmen, wodurch die augenfälligen Regelmäfsigkeiten, die ich durch meine zahlreichen, planmäfsig durchgeführten Untersuchungen gefunden habe, gar nicht zum Vorschein kommen, und wodurch man nicht im Stande ist, den erreichbaren Genauigkeitsgrad festzustellen.

Ich unterlasse es deshalb nicht, die diesbezüglichen Ergebnisse zu veröffentlichen in der Hoffnung, dass ich hierdurch anderen Chemikern ersparen kann, ähnliche Untersuchungen auszuführen, und um zu zeigen, welchen Genauigkeitsgrad man bei Verwendung dieser Methode erwarten darf.

Bei der Ausführung der Bestimmungen verfuhr ich folgendermafsen:

Die Fällung und das Stehenlassen der gefällten Flüssigkeiten bis zum Filtrieren erfolgten für gewöhnlich bei Zimmertemperatur, weshalb die angegebenen Temperaturen nur als annähernd anzusehen sind; in jeder Versuchsreihe waren jedoch die Temperaturverhältnisse die gleichen; bisweilen wurden aber die Flüssigkeiten in einen Thermostaten gestellt, und in vielen Fällen wurden, um die Genauigkeit zu steigern, die Phosphatlösungen abgewogen. Die Zusammensetzung der bei vielen der Versuche verwendeten Molybdänlösung ist in dieser Zeitschrift [1]) angegeben. Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass der Molybdänsäuregehalt dieser Molybdänlösung bei Aufbewahrung während längerer Zeit abnimmt, weil aus ihr nach und nach Molybdänsäure auskristallisiert [2]), und ferner, dass die bei ihrer Darstellung zur Verwendung kommende ammoniakalische Ammoniummolybdatlösung bei längerer Aufbewahrung in gewöhnlichen Glasflaschen Kieselsäure aufnimmt.

Während des Stehens, das in den meisten Fällen etwa 24 Stunden dauerte, wurden die gefällten Flüssigkeiten wiederholt geschüttelt, wonach die klaren Lösungen durch kleine Filter dekantiert wurden. Die Niederschläge wurden danach einige Male durch Dekantieren gereinigt, auf die Filter gebracht und schliesslich gewaschen, bis die

---

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 277 (1906).

[2]) Der Gehalt an Molybdänsäure lässt sich leicht feststellen durch Abmessen einiger Kubikzentimeter der Flüssigkeit und Wägen des nach Abdampfung und Abrauchen hinterbleibenden Rückstands.

Filtrate molybdänsäurefrei waren. Als Waschflüssigkeit kam eine salpetersaure Ammoniumnitratlösung (1% HNO_3, 5% NH_4NO_3) zur Verwendung.

Die Niederschläge nebst dem Filter wurden in kleinen Porzellantiegeln über dem Argandbrenner getrocknet, und bei langsamer und allmählicher Steigerung der Temperatur wurden die Filter verkohlt unter gleichzeitiger Schwarzfärbung der Niederschläge; bei zu schneller Temperaturerhöhung kann ein Stäuben der Niederschläge eintreten. Die Erhitzung wurde danach unter wiederholtem Umrühren mit einem Platindraht so lange fortgesetzt, bis sich keine gelben Partikeln im Innern des zusammengebackenen Kuchens mehr fanden, und bis die Filterkohle völlig verbrannt war. Setzt man nun während längerer Zeit das Erhitzen über dem Argandbrenner fort, so werden die schwarzen Glührückstände wieder mehr oder minder gelblichweiss, weil sich die teilweise reduzierte Molybdänsäure wieder oxydiert, und man kann deswegen bei nochmaliger Wägung eine kleine Gewichtszunahme konstatieren; wenn jedoch das erste Glühen hinreichend lange gedauert hat, sind die Änderungen des Gewichts bedeutungslos, in diesem Falle gehen sie nämlich selten über 1 *mg* hinaus, und dem entsprechen ja nur etwa 0,04 *mg* Phosphorsäureanhydrid, und auch relativ sind die Gewichtsänderungen äusserst gering.

Als Beleg gebe ich hier einige der Versuche wieder, bei welchen sich eine Gewichtsvergrösserung nach dem zweiten Glühen konstatieren liess.

Gewichte der Phosphormolybdänsäuren nach Glühen über dem Argandbrenner.

Die erste Wägung	Die zweite Wägung	Zunahme
g	*g*	*g*
5,1490	5,1510	0.0020
2,5835	2,5840	0,0005
2,0600	2,0604	0,0004
2,0587	2,0602	0,0015
1,5538	1,5543	0,0005
1,5495	1,5500	0,0005
1,5420	1,5430	0,0010
1,0282	1,0295	0,0013

Im folgenden, wo immer — wenn nichts besonderes angeführt wird — der Argandbrenner in Verwendung kam, gebe ich noch eine Menge mehrfacher Wägungen wieder, von welchen ich entweder den Mittelwert oder das höchste Gewicht benutzt habe.

Bei lange dauerndem, starkem Glühen, zum Beispiel über dem Bunsenbrenner, wird die Molybdänsäure zum Teil kristallinisch, und weil sie sich allmählich verflüchtigt, ist ein langsamer Gewichtsverlust bemerkbar.

	Die Gewichte der Phosphormolybdänsäure in *g*					
Argandbrenner	1,5447	0,0018	2,0654	0,0008	2,5790	0,0008
Bunsenbrenner ½ Stunde	1,5429	0,0004	2,0646	0,0008	2,5782	0,0017
1 „	1,5425	0,0004	2,0638		2,5765	0,0007
2 Stunden	1,5421	0,0003			2,5758	
3 „	1,5418					

Diese Phosphormolybdänsäuren enthielten keine überschüssige Molybdänsäure, denn die nach Glühen über dem Argandbrenner gefundenen Gewichte entsprachen, nach der Zusammensetzung P_2O_5, $24MoO_3$ berechnet, 0,9997, beziehungsweise 1,0002 und 0,9990 der verwendeten Mengen Phosphorsäure.

Zum Vergleich führe ich einen Versuch an über die bei wiederholtem Glühen reiner, ausgeglühter Molybdänsäure gefundenen Gewichtsveränderungen: zwischen jeder Wägung wurde eine Stunde über dem Bunsenbrenner geglüht.

Gramm	
0,9893	0,0015
0,9878	0,0015
0,9863	0,0006
0,9857	0,0007
0,9850	0,0004
0,9846	0,0011
0,9835	

Der durch starkes Glühen der Molybdänsäure entstandene Verlust entspricht somit einigermafsen dem der Phosphormolybdänsäure, und es ist unverkennbar, dass man nicht all' zu lange dauernde, starke Glühhitze verwenden darf, wenn man eine Verflüchtigung der Molybdänsäure vermeiden will, wenn auch die konstatierten Gewichtsverminderungen relativ gering sind.

Alle meine zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Versuche haben mich davon überzeugt, dass die Gewichtsänderungen, die man bei anhaltendem Glühen der Phosphormolybdänsäure findet, relativ äusserst gering sind, wenn nur die Hitze nicht all zu stark ist, und ich war deshalb erstaunt über die Angabe P. Christensen's[1]), dass das Gewicht der Phosphormolybdänsäure bei fortdauerndem Glühen in beträchtlichem Mafse zunimmt. Er führt nur einen Versuch an, in welchem er nach wiederholtem Glühen eines Molybdänniederschlags von etwa 2,3 *g* Gewicht über dem Bunsenbrenner während 20 Minuten Zunahmen von 0,0380 *g*, 0,0110 *g*, 0,0055 und 0,0014 *g* gefunden hat. Der einzige Unterschied in unseren Arbeitsweisen ist der, dass P. Christensen den getrockneten Niederschlag vom Filter getrennt hat, was ich, in Übereinstimmung mit C. Meineke[2]), für unnötig halte. Der Sicherheit wegen führte ich jedoch einen Versuch nach der Angabe P. Christensen's aus und glühte vor jeder Wägung den Niederschlag eine Viertelstunde lang über dem Bunsenbrenner, wobei die folgenden Gewichtsmengen gefunden wurden:

1,9445 *g*
1,9432 «
1,9435 «
1,9432 «
und nach fernerem zweistündigen Glühen 1,9398 «

Weil ich absichtlich das Umrühren mit dem Platindraht unterliess, war noch nach der ersten Viertelstunde ein wenig des gelben Ammoniumphosphomolybdats im Glührückstand sichtbar, sonst aber entsprechen die Wägungsdifferenzen völlig den von mir früher gefundenen, und die von P. Christensen angegebenen, grossen Gewichtszunahmen sind mir deshalb durchaus unverständlich.

---

[1]) Om Metoder til Bestemmelse of Fosforsyre i Kunstgödning S. 100.

[2]) Chemiker-Zeitung **20**, 108 (1896).

Alle meine Untersuchungen über die Gewichtsänderungen der Phosphormolybdänsäure beim Glühen haben gezeigt, dass es leicht ist, eine für den gewöhnlichen analytischen Gebrauch hinreichende Gewichtskonstanz zu erzielen, denn die von mir bei wiederholtem Glühen und Wägen gefundenen Schwankungen des Gewichts sind so klein, dass man sie für gewöhnlich vernachlässigen darf. Wenn man nur den Niederschlag über dem Argandbrenner so lange erhitzt, bis er wieder teilweise hell geworden ist, unter Vermeidung so starken Glühens, dass etwas der Molybdänsäure fortsublimieren kann, dann erhält man nie Gewichtsänderungen, die $^1/_{1000}$ des Gewichts der Phosphormolybdänsäure erreichen, und in den allermeisten Fällen sind sie weit geringer.

Es lag deshalb nahe zu versuchen, ob sich das direkte Molybdänverfahren zu einer noch genaueren als die Molybdän-Magnesiummethode ausarbeiten liess (siehe meine Abhandlung in dieser Zeitschrift [1]), und ich habe viele derartige Untersuchungsreihen unter systematischen Variationen der Fällungsbedingungen und unter Erzielung der möglichst grossen Genauigkeit ausgeführt, deren Ergebnisse ich sogleich darlegen werde, indem ich im Voraus bemerke, dass ich zu einer Zeit die erreichbare Genauigkeit für so gross hielt, dass ich es für möglich ansah, unter Berücksichtigung des Auftriebs der Luft, noch bessere Ergebnisse zu erreichen. Deshalb bestimmte ich das spezifische Gewicht der geglühten Phosphormolybdänsäure in 96-prozentigem Alkohol und fand so den Wert 4,41 gegenüber Wasser von 15 °.

Die in der Kolonne »Phosphorsäureanhydrid berechnet« stehenden Zahlen sind aus dem Gewicht der Phosphormolybdänsäure berechnet unter der Voraussetzung, dass dieser Verbindung die Zusammensetzung P_2O_5, $24\,MoO_3$ gebührt, und, um die Übersicht zu erleichtern, ist die zugesetzte Menge Phosphorsäureanhydrid = 1,0000 gesetzt.

Wenn ich etwas Bestimmtes über die Reinheit des verwendeten Molybdänpräparates sagen kann, wird dies angeführt (siehe auch Seite 390).

---

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 173 (1906).

Versuchsreihen, mit Variationen der Phosphorsäuremengen.

Mittels Phosphorsalzlösungen ausgeführt.

			No.		P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
I.	Volum . .	75 *cc*	1	0,02038	0,5193	1,0057	Die Molybdänsäure war unrein. Die angeführ-
	Stehen . .	25 Std.	2	0,04076	1,0349	1,0021	der Phos-
	Temperatur	12°	3	0,06098	1,5430	0,9986	
	MoO_3 . .	4,3 *g*	4	0,08144	2,0602	0,9984	di
							Di
							den . .
							von
			5	0,00436			war
II.	Volum . .	75 *cc*	6	0,01156			drei
	Stehen . .	24 Std.	7	0,02007			
	Temperatur	12°	8	0,03686			
	MoO_3 . .	4.0 *g*	9	0,05301			n
			10	0,08539			
			11	0,00447			war
III.	Volum . .	75 *cc*	12	0,02024			
	Stehen . .	24 Std.	13	0,04061			
	Temperatur	20°	14	0,06102			
	MoO_3 . .	4,0 *g*	15	0,08120			n.
			16	0,10164			
IV.	Volum . .	75 *cc*					
	Stehen . .	24 Std.	17	0,06920			aus 3—4 n, die höch-
	Temperatur	20°	18	0,10177			0,3 *mg* diffe-
	MoO_3 . .	4,0 *g*					
V.	Volum . .	150 *cc*					aus 3—4
	Stehen . .	24 Std.	19	0,04095			n, die höch-
	Temperatur	20°	20	0,08310			0,3 *mg* diffe-
	MoO_3 . .	4,0 *g*					
VI.	Volum . .	225 *cc*	21	0,02038	0,5136	0,9946	
	Stehen . .	24 Std.	22	0,04076	1,0244	0,9919	Die Molybdänsäure war rein.
	Temperatur	22°	23	0,06098	1,5402	0,9968	
	MoO_3 . .	3,4 *g*					

		No.	P_2O_5 zugesetzt *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen.
VII.	Volum . . . 75 *cc*					
	Stehen: 1/4 Std. geschüttelt,	24	0,02038	0,5241	1,0149	
		25	0,04076	1,0378	1,0049	
	1 Std. ruhig	26	0,06098	1,5447	0,9997	Die Molybdänsäure war rein.
	Temp. b. d. Fällung 30°	27	0,08150	2,0654	1,0002	
	„ d. Zimmers 20°	28	0,10188	2,5782	0,9987	
	MoO_3 . . . 3,2 *g*					
VIII.	Volum . . . 143 *cc*					Die Molybdänsäure war rein. Die Filtrate gaben mit mehr ... Phosphormolybdänsäure *g* / P_2O_5 berechnet insgesamt
	Stehen: 10 Min geschüttelt,					
	1 Std. ruhig					
	Temp. b. d. Fällung 28°					
	„ d. Zimmers 22°					
	MoO_3 . . . 1,7 *g*	29	0,02038	0,5134	0,9942	0 / 0,9942
	NH_4NO_3 ausserdem	30	0,04076	0,9953	0,9637	0,0318 / 0,9945
	8,5 *g*	31	0,06098	1,2108	0,7836	0,3192 / 0,9902
IX.	Volum . . . 243 *cc*					
	Stehen: 1/2 Std. geschüttelt,	32	0,02038	0,5287	1,0239	
		33	0,04076	1,0410	1,0080	
	3/4 Std. ruhig	34	0,06098	1,5496	1,0029	Die Molybdänsäure war rein.
	Temp. b. d. Fällung 25°	35	0,08150	Nicht bestimmt, weil die Filtrate phosphorsäurehaltig waren		
	„ d. Zimmers 20°	36	0,10188			
	MoO_3 . . . 3,4 *g*					
	NH_4NO_3 ausserdem 8,5 *g*					

Mittels primären Kalziumphosphats ausgeführt.

X.	Volum . . . 75 *cc*	37	0,02166	0,5595	1,0195	Die Molybdänsäure war unrein. Mittel aus 4 bei den
	Stehen . . 24 Std.	38	0,04333	1,1095	1,0106	
	Temperatur . 20°	39	0,06495	1,6520	1,0088	
	MoO_3 . . . 3,8 *g*	40	0,08673	2,1965	0,9995	
		41	0,10839	2,7379	0,9969	höchstens um 0,7 *mg* differierten.

		No.	P_2O_5 zugesetzt *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XI.	Volum . . . 75 *cc*					
	Stehen: ½ Std. geschüttelt,	42	0,02166	0.5531	1,0078	
		43	0,04333	1,0987	1,0007	Die Molybdänsäure war unrein.
	¼ Std ruhig	44	0.06495	1,6425	0,9981	
	Temperatur . 20°	45	0,08673	2.1859	0,9947	
	MoO_3 . . . 3.8 *g*	46	0,10839	2,7800	0.9940	
XII.	Wie No. XI	47	0,04333	1,0965	0.9987	Die Molybdänsäure war unrein. Mittel aus 2 Wägungen, höchste Differenz 0,8 *mg*.
	jedoch MoO_3 3,7 *g*	48	0,08673	2,1849	0,9942	
XIII.	Volum . . . 75 *cc*	49	0.00824	0,2109	1,0101	Die Molybdänsäure war unrein. Mittel aus drei Wägungen, die bei den
	Stehen . . 24 Std.	50	0,03249	0,8248	1,0019	
	Temperatur . 15°	51	0,06530	1,6525	0.9987	
	MoO_3 . . . 4,0 *g*	52	0.09590	2,4184	0,9953	um 0,6 *mg* differierten.
XIV.	Volum . . . 75 *cc*	53	0,00798	0,2040	1,0089	Die Molybdänsäure war unrein. Mittel aus drei
	Stehen . . 24 Std.	54	0,03269	0,8364	1 0098	Wägungen, die bei den grösseren Niederschlägen höchstens um 0,4 *mg* differierten.
	Temperatur . 20°	55	0.06511	1,6532	1,0021	
	MoO_3 . . . 4.0 *g*	56	0,09359	2.3665	0,9979	

Mittels normalen Silberphosphats ausgeführt.

		57	0,00372	0,0961	1.0196	
		58	0,01206	0,3092	1,0118	
XV.	Volum . . . 75 *cc*	59	0.02422	0.6183	1,0075	
	Stehen . . 24 Std.	60	0,04006	1,0214	1,0063	Die Molybdänsäure war
	Temperatur . 18°	61	0,05578	1,4202	1,0048	unrein.
	MoO_3 . . . 3.9 *g*	62	0,07879	1,9956	0,9996	
		63	0,08800	2,2270	0,9988	
		64	0.09626	2,4310	0,9967	

Mittels Phosphorsalzes ausgeführt mit Zusatz von 0,4 *g* Zitronensäure.

XVI.	Volum . . . 75 *cc*	65	0,02 87	0,5181	1,0038
	Stehen . 24 Std.	66	0,04082	1.0349	1,0006
	Temperatur . 16°	67	0,06113	1,5449	0,9974
	MoO_3 . . . 3,9 *g*	68	0,08152	2,0446	0,9899
		69	0.10190	2,5484	0.9870

Um den Vergleich der einzelnen Versuchsreihen zu erleichtern, sind die Ergebnisse in dem Schema Tafel I über die zugesetzten und berechneten Phosphorsäuremengen eingetragen, das sicher ohne Erläuterung verständlich ist.

Diese Art der Zusammenstellung erscheint mir übersichtlicher als eine Eintragung der Ergebnisse in einem gewöhnlichen Diagramm.

Betrachtet man diese Kolonnen von oben nach unten, so sieht man überall dasselbe Bild: Die Zusammensetzung der Phosphormolybdänsäure variiert unverkennbar je nach der Menge der Phosphorsäure, wenn all' die anderen Verhältnisse konstant sind. In der Kolonne VIII rühren jedoch die beiden kleinen Zahlen von einer unvollständigen Fällung her (siehe die Angaben auf Seite 377). in den anderen Versuchsreihen war aber die Fällung der Phosphorsäure eine vollständige, und da, wie früher gezeigt, das Glühen keine nennenswerte Änderung des Gewichts der Phosphormolybdänsäure hervorruft, gibt es, soweit ich ersehen kann, nur die eine Erklärung: Die Phosphorsäure fällt nach der Grösse des Überschusses an Molybdänsäure mit verschiedenen Mengen dieser aus, und zwar sowohl mit mehr als mit weniger als 12 MoO_3 auf je 1 H_3PO_4.

Ausser einigen der Versuche mit den ganz kleinen Phosphorsäuremengen, sowie auch zwei Versuchen der Kolonne VII (wo die Fällungstemperaturen sicher nicht ganz übereinstimmend gewesen sind), entspricht nur der Versuch mit der höchsten Phosphorsäuremenge in der Kolonne VI nicht dieser Theorie; weil sich aber im Filtrate von diesem Niederschlag eine Spur von Phosphorsäure nachweisen liess, bin ich zur Annahme geneigt, dass das Gewicht der Phosphormolybdänsäure durch mein Versehen zu hoch aufgeschrieben worden ist.

Vergleicht man aber die Zahlen von links nach rechts, dann werden die Übereinstimmungen durchgehends nicht so gut, und auch nicht zwischen solchen Reihen, bei welchen die Fällungsbedingungen so nahe übereinstimmten, wie diese sich überhaupt bei praktischen Analysen innehalten lassen. Man vergleiche so die Reihen I und II, XI und XII, sowie auch die Reihen III, IV, X, XIV und XV.

Die mehr oder minder hervortretenden Differenzen zwischen diesen Reihen deuten darauf hin, dass ausser der Molybdänsäuremenge auch die Mengenverhältnisse der anderen Substanzen, sowie die Temperatur und die Dauer des Stehens die Ergebnisse beeinflussen. Mit Sicherheit

lässt sich dies aber nur entscheiden durch Ausführung von Versuchsreihen, bei welchen nur einer der einzelnen Faktoren auf einmal variiert wird. Derartige Reihen habe ich durchgeführt, und bei deren Besprechung komme ich auf einige der an diesem Orte mitgeteilten Versuche zurück.

In den Versuchsreihen, bei welchen die Fällungstemperatur höher war als die Zimmertemperatur (VII, VIII und IX), wurde die Temperaturerhöhung durch Vorwärmen der Phosphorsalzlösung auf etwa 50° hervorgebracht, entweder durch Stellen der Lösung auf einen Dampfapparat (VII) oder durch einen Zusatz von 8 *cc* Ammoniaklösung (spezifisches Gewicht 0,91) und 10 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) (VIII und IX), wodurch der Gehalt an Ammoniumnitrat um etwa 8,5 *g* gesteigert wird. In letzterer Weise verfährt P. Christensen[1]) nach dem Muster C. Meineke's[2]), und diese Autoren verwenden eine Molybdänlösung, die folgendermafsen dargestellt wird:

150 *g* Ammoniummolybdat werden in 150 *cc* Ammoniaklösung (spezifisches Gewicht 0,91) und 850 *g* Wasser gelöst und unter Umschwenken in 1000 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,2) eingegossen. Das Gemisch wird 10 Minuten lang auf 90° erwärmt.

Während des Erwärmens auf 90° scheidet sich der grösste Teil der Molybdänsäure wieder aus, und zwar verschiedene Mengen nach der Temperatur, was sich aus den folgenden Versuchen ergibt:

Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 90° enthielt 1 *l* der Lösung
8,1 *g* MoO_3,
nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 87° enthielt 1 *l* der Lösung
14,7 *g* MoO_3,

während der Molybdänsäuregehalt der nicht erhitzten Lösung etwa 61 *g* pro Liter beträgt.

Bezweckte man die Herstellung einer so schwachen Molybdänlösung, so wäre es doch sowohl einfacher als wohlfeiler, eine geringere Menge Ammoniummolybdat zu verwenden, und die Wahrscheinlichkeit der Erreichung einer konstant zusammengesetzten Fällungsflüssigkeit wäre dann auch grösser. Die Versuche P. Christensen's zeigen aber, dass er mit einer viel stärkeren Lösung gearbeitet hat als der nach seiner Vorschrift bereiteten, wenn 200 *cc* seiner Lösung hinreichend waren zur Fällung von 0,12 *g* Phosphorsäureanhydrid, und wenn er

[1]) l. c. S. 97.

[2]) Chemiker-Zeitung **20**, 108 (1896).

bei zweien seiner Versuche, die mit 0,1824 *g* P_2O_5 ausgeführt wurden, 0,9942 und 0,9944 statt 1 *g* Phosphorsäure wieder findet. Eine kleine Überlegung ergibt nämlich, dass dieses nicht mittels 200 *cc* einer so schwachen Molybdänlösung wie die obengenannte möglich ist, denn 0,12 *g* P_2O_5 erfordern zur Fällung beinahe 3 *g* MoO_3, und um die Fällung zu vervollständigen ist für 243 *cc* Flüssigkeit mindestens 1 *g* MoO_3 erforderlich.

Dasselbe zeigen auch meine Versuchsreihen VI, VIII und IX, die ausgeführt wurden bei Verwendung einer Molybdänlösung, die mittels 20 *g* Ammoniummolybdat (statt 150 *g*) dargestellt war, deren Gehalt an MoO_3 auf 16,8 *g* pro Liter ermittelt wurde, und die eine Erhitzung auf 90° 10 Minuten lang ertragen konnte, ohne Molybdänsäure abzuscheiden. Aus diesen Reihen ersieht man, 1) dass 200 *cc* dieser Molybdänlösung höchstens 0,06 *g* P_2O_5 ausfällen können, und bei geringerem Phosphorsäuregehalt die Zahlen der erhöhten Fällungstemperatur wegen zu hoch werden (IX), 2) dass, wenn die Fällung bei Zimmertemperatur vor sich geht, die Ergebnisse zu niedrig werden (VI), und 3) dass bei Verwendung von 100 *cc* der Molybdänlösung sich 0,04 *g* P_2O_5 nicht ausfällen lassen (VIII).

Es ist mir deshalb rätselhaft, wie P. Christensen seine Molybdänlösung dargestellt hat.

Auch sind die Ergebnisse P. Christensen's nicht so gut, wie er angibt, denn die mittels Natriumphosphats ausgeführten Versuche schwanken, wenn man die zugesetzte Phosphorsäureanhydridmenge = 1 setzt und die internationalen Atomgewichte verwendet, zwischen 0,9974 und 1,0040, und nur 5 der 11 Zahlen liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen 1 : 1000.

Es ist meiner Ansicht nach unrichtig, eine so wenig ausgearbeitete Methode zu veröffentlichen, und ich muss meine Kollegen vor dieser Methode warnen, denn bis auf weiteres sind mehrere Punkte unaufgeklärt, und die direkte Molybdänmethode wird in dieser oder einer ähnlichen Gestalt meiner Überzeugung nach niemals einen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen können.

In all' den folgenden Versuchsreihen habe ich Phosphorsalzlösungen angewandt, und die Darstellung der Ergebnisse ist, wie Seite 375 besprochen.

Versuchsreihe mit Variationen der Menge der Molybdänlösung.

		No.	MoO_3	P_2O_5 zugesetzt	Gewicht der Phosphormolybdänsäure	P_2O_5 berechnet
			l	*g*	*g*	
XVII.	Volum . . . 75 *cc*	70	2,3	0,04857	1,2244	0,9949
	Stehen . . . 24 Std.	71	3,1	0,04881	1,2350	0,9986
	Temperatur . 20°	72	3,8	0,04873	1,2374	1,0022

In dieser Versuchsreihe sind ausser der Molybdänsäurekonzentration auch die Konzentrationen des Ammoniumnitrats und der Salpetersäure in demselben Grade variiert; wie später gezeigt werden soll, wirken aber die beiden letztgenannten Stoffe in entgegengesetzter Richtung auf den Molybdänsäuregehalt des Niederschlags ein, und der Gang der Ergebnisse lässt sich zweifellos auf die Variationen der Molybdänsäurekonzentration zurückführen. Diese Versuche entsprechen somit den früher angeführten, das heisst, bei Steigerung der Molybdänsäurekonzentration der Lösung wird der Niederschlag molybdänsäurehaltiger.

Versuchsreihen mit Variationen der Menge der Molybdänlösung und des Volums.

		No	MoO_3	Volum	Gewicht der Phosphormolybdänsäure	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
			g	*cc*	*g*		
XVIII.	Stehen .				2,0455	0,9913	Die Molybdänsäure war unrein.
	Temper				2,0562	0,9964	
	P_2O_5. z				2,0620	0,9993	Mittel aus 2 Wägungen, die höchstens um 0,5 *mg* differierten.
XIX.	Stehen .				2,0404	0,9888	Die Molybdänsäure war unrein.
	Temper				2,0538	0,9953	
	P_2O_5. z				2,0585	0,9976	Mittel aus 2 Wägungen, die höchstens um 0,6 *mg* differierten.

Auch diese Reihen zeigen dasselbe Bild wie die früheren: Der Molybdänsäuregehalt des Niederschlags nimmt mit steigender Molybdänsäurekonzentration der Lösung zu.

Versuchsreihe mit Variationen des Volums.

			No.	Volum cc	P_2O_5 zugesetzt g	Gewicht der Phosphormolybdänsäure g	P_2O_5 berechnet
XX.	Stehen . . .	24 Std.	79	45	0,04872	1,2276	0,9945
	Temperatur .	19°	80	58	0,04869	1,2276	0,9951
	MoO_3 . . .	2,8 g	81	75	0,04900	1,2360	0,9955
			82	92	0,04882	1,2327	0,9965

Diese Richtung der Steigerung der berechneten Zahlen erscheint mir trotz der Gleichmäfsigkeit der Bewegung befremdend, es wäre doch eher ein Abnehmen der Gewichtsmengen der Phosphormolybdänsäure bei steigender Verdünnung zu erwarten; jedoch erinnere man sich, dass sowohl die Konzentration der Molybdänsäure als die der Salpetersäure geändert war.

Weil diese Versuchsreihe so geringe Verschiebungen aufweist, ist das Fehlen einer ausgeprägten Tendenz bei gegenseitigem Vergleich der gleichzeitig angestellten Versuche der Reihen IV und V verständlich.

Versuchsreihen mit Variationen der Dauer des Stehens.

			No.	Stunden	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XXI.	Volum . .	75 cc			0,9889	Die Molybdänsäure war rein. Mittel aus 3 Wägungen, die höchstens um 0,4 mg differierten.
	Temperatur	11°			0,9944	
	MoO_3 . .	4,0 g				
XXII.	Volum . .	75 cc			0,9928	
	Temperatur	19°		24	0,9954	
	MoO_3 . .	2,3 g		24	0,9955	
				72	0,9972	

Bei No. 86 wurde der Niederschlag mit einer 1-prozentigen Salpetersäure ausgewaschen, während sonst die früher erwähnte salpetersaure

Ammoniumnitratlösung in Verwendung kam; diese Änderung hat aber, wie man sieht, das Ergebnis gar nicht beeinflusst.

Aus den beiden Versuchsreihen ist eine augenfällige und regelmäfsige Steigerung des Molybdänsäuregehalts der Niederschläge nach der Dauer des Stehens ersichtlich.

Auch beim Vergleich der Versuchsreihen X und XI, sowie der Nummern 73 und 77, ergeben sich die entsprechenden Verschiebungen.

Versuchsreihen mit Variationen der Temperatur.

		No.	Temperatur	P_2O_5 zugesetzt *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XXIII.	Volum . . 75 *cc*	88	22°	0,06098	1,5500	1.0032	Die Molybdänsäure war rein. Die zweite Wägung, die 0.5 *mg* höher als die erste war.
	Stehen . . 24 Std.	89	28°	0,06098	1,5543	1,0059	
	MoO_3 . . 3,2 *g*						
XXIV.	Volum . . 75 *cc*	17	20°	0,06920	1,7526	0,9995	Mittel aus 3—4 Wägungen, die höchstens um 0,3 *mg* differierten.
	Stehen . . 24 Std.	18	20°	0,10177	2,5645	0,9945	
	MoO_3 . . 3,2 *g*	90	38°	0,08136	2,0976	1,0175	

Aus diesen Versuchen, wie auch durch Vergleich der gleichzeitig ausgeführten Reihen XIII und XIV, ersieht man eine unverkennbare Tendenz zur Fällung molybdänsäurereicherer Verbindungen bei erhöhter Temperatur.

Versuchsreihen mit Variationen der Salpetersäurekonzentration.

		No.	Freie Salpetersäure *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XXV.	Volum . . . 75 *cc*	91	12,3	1,5494	1.0008	Die Molybdänsäure war rein. Mittel aus 3—4 Wägungen, die höchstens um 0,6 *mg* differierten.
	Stehen . . . 24 Std.	92	13,1	1,5494	1,0008	
	Temperatur . 20°	93	14,0	1,5469	0,9992	
	MoO_3 . . . 3,9 *g*	94	14,7	1.5468	0,9991	
	P_2O_5 zugesetzt 0,06110 *g*	95	15,3	1,5446	0,9977	

		No.	Freie Salpetersäure g	Gewicht der Phosphormolybdänsäure g	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XXVI.	Volum . . . 75 cc Stehen . . . 24 Std. Temperatur . 16° MoO_3 . . . 3,8 g P_2O_5, zugesetzt 0,06110 g	96	15,2	1,5447	0,9978	Die Molybdänsäure war rein.
		97	16,1	1,5380	0,9935	
		98	17,1	1,5335	0,9905	
		99	18.9	1,5277	0,9868	

Hieraus ergibt sich eine Abnahme des Molybdänsäuregehalts des Niederschlags bei zunehmender Salpetersäurekonzentration.

Versuchsreihe mit Variationen der Ammoniumnitratkonzentration.

		No.	Ammoniumnitrat g	P_2O_5 zugesetzt g	Gewicht der Phosphormolybdänsäure g	P_2O_5 berechnet
XXVII.	Volum . . . . 75 cc Stehen . . . 24 Std. Temperatur . 20° MoO_3 . . . . 2,3 g	70	3,4	0,04857	1,2244	0,9949
		100	4,5	0,04853	1,2263	0,9973
		101	5,6	0,04879	1,2328	0,9972

Eine Erläuterung über die Übereinstimmung der beiden letzteren Ergebnisse kann ich nicht geben, eine Vermehrung des Molybdängehalts des Niederschlags bei zunehmender Ammoniumnitratkonzentration ist jedoch zu konstatieren.

Versuchsreihe mit Zusatz von Chlorwasserstoff.

		No.	Chlorwasserstoff g	Gewicht der Phosphormolybdänsäure g	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XXVIII.	Volum . . . 75 cc Stehen . . 24 Std. Temperatur . 20° MoO_3 . . . 4,1 g P_2O_5, zugesetzt 0,06110 g	102	0	1,5472	0,9994	Die Molybdänsäure war rein.
		103	0,53	1,5455	0,9983	
		104	1,07	1,5426	0,9964	
		105	2,14	1,5056	0,9725	Das Filtrat war phosphorsäurehaltig.

Schon bevor die Chlorwasserstoffkonzentration so gross geworden ist, dass eine vollständige Fällung der Phosphorsäure gehindert wird, ist eine Neigung der Lösung zum Zurückhalten von ein wenig Molybdänsäure ersichtlich.

Versuchsreihe mit Zusatz von Ferrichlorid.

		No.	$FeCl_3$ *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet	Bemerkungen
XXIX.	Volum . . . 75 *cc*					
	Stehen . . . 24 Std.	106	0	1,5538	1,0053	Die Molybdänsäure war unrein.
	Temperatur . 20°	107	0,977	1,5571	1,0078	
	MoO_3 . . . 3,8 *g*	108	1,954	1,5605	1,0100	Mittel aus 3 Wägungen, die höchstens um 0,5 *mg* differierten.
	P_2O_5, zugesetzt 0,06098 *g*					

Bei Anwesenheit so grosser Mengen des Ferrichlorids lässt sich eine Steigerung der Ergebnisse wahrnehmen.

Alle die bis jetzt besprochenen Untersuchungen sind in Versuchsreihen ausgeführt, durch welche die Abhängigkeit der Zusammensetzung des geglühten Molybdänniederschlags von den Fällungsbedingungen durchgängig sehr augenfällig zum Vorschein kommt. Es ist so eine Steigerung des Molybdänsäuregehalts des Niederschlags bei steigender Molybdänsäure- (sowie bei abnehmender Phosphorsäure-)konzentration nachgewiesen, wie auch bei einer Erhöhung der Temperatur und bei einer Verlängerung des Stehens, wogegen die Beeinflussung der Volumänderungen jedenfalls nur gering sein kann. Ein Fallen des Molybdänsäuregehalts des Niederschlags ist bei steigender Konzentration der Salpetersäure, sowie bei zunehmenden Zusätzen von Chlorwasserstoff nachgewiesen, während sowohl die Konzentration des Ammoniumnitrats als ein Zusatz von Ferrichlorid in der entgegengesetzten Richtung wirken. In Betreff der Frage nach dem Einfluss eines Zusatzes von Zitronensäure gibt die angestellte Versuchsreihe XVI keine sichere Auskunft, denn es fehlt ja eine unter

hinreichend gleichartigen Bedingungen ausgeführte Versuchsreihe ohne Zitronensäurezusatz, jedoch sprechen die bei Gegenwart verhältnismäfsig grosser Phosphorsäuremengen gefundenen niedrigen Zahlen zu Gunsten eines Abfalls des Molybdänsäuregehalts des Niederschlags bei Anwesenheit von Zitronensäure. Auch einige einzeln angestellte Versuche mit Zusatz von Natriumchlorid und Natriumsilikat haben keine Auskunft über den Einfluss dieser beiden Stoffe gegeben, weil die Ergebnisse nicht mit anderen Versuchen vergleichbar sind, und ich verzichte deshalb darauf, diese mitzuteilen.

Da sich eine grosse Regelmäfsigkeit in der Verschiebung der Zahlen der einzelnen Versuchsreihen gezeigt hat, dürfte man dieser Methode eine recht grosse Genauigkeit beimessen, und die folgenden Bestimmungen, die unter gleichartigen Bedingungen und bei Verwendung derselben Molybdänlösung ausgeführt sind, können die Frage nach der unter diesen Umständen zu erwartenden Genauigkeit ganz gut aufhellen.

		No.	P_2O_5 zugesetzt *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet
XXX.	Volum . . . . 70 *cc*				
	Stehen . . . . 24 Std.	109	0,08144	2,0590	0.9978
	Temperatur . . 12°	110	0,08144	2,0604	0,9985
	MoO_3 . . . . 4,3 *g*				
XXXI.	Volum . . . . 75 *cc*				
	Stehen . . . . 24 Std.	111	0,06108	1.5430	0,9970
	Temperatur . . 20°	112	0,06108	1,5425	0,9967
	MoO_3 . . . . 4,0 *g*				
XXXII.	Volum . . . . 75 *cc*	70	0,04857	1,2244	0,9949
	Stehen . . . . 24 Std.	81	0,04900	1,2360	0,9955
	Temperatur . . 19°	86	0,04875	1,2295	0,9954
	MoO_3 . . . . 2,3 *g*				

Nach diesen Versuchen liess sich erwarten, dass es immer möglich wäre, mittels dieser Methode eine Genauigkeit der Ergebnisse von ungefähr 1 : 1000 zu erreichen, und somit wäre die direkte Molybdänmethode als

eben so genau wie die Molybdän-Magnesiummethode in der von mir ausgearbeiteten Modifikation anzusehen.

Indessen geht aus meinen Versuchen hervor, dass man bei der Forderung eines solchen Genauigkeitsgrads mit einer konstanten Zusammensetzung der geglühten Phosphormolybdänsäure nicht rechnen darf, und meiner Meinung nach lassen sich auch viele der Abweichungen, die die mit dieser Methode sich beschäftigenden Chemiker gefunden haben, auf die mit den Fällungsbedingungen variierende Zusammensetzung der Phosphormolybdänsäure zurückführen. Deshalb wäre es notwendig, Tabellen wie die bei den gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen üblichen auszuarbeiten und die Fällungsbedingungen sehr genau zu präzisieren und einzuhalten. Weiter wäre, weil bei einer Temperaturerhöhung die Ausfällung von Molybdänsäure zu befürchten ist, die kalte Fällung zu bevorzugen. Im solchen Falle wäre es aber notwendig, Thermostaten anzuwenden, weil recht geringe Temperaturunterschiede gar nicht belanglos sind, und auch zur Ausarbeitung und Verwendung verschiedener Tabellen bei den verschiedenen Düngerauszügen müsste man seine Zuflucht nehmen.

Ein anderer Ausweg wäre vielleicht der, eine doppelte Fällung des Molybdänniederschlags vorzunehmen und immer bei der zweiten Fällung für die möglichst gleichen Fällungsbedingungen Sorge zu tragen, wobei sich möglicherweise erzielen liesse, stets ein und denselben, durch viele genaue Untersuchungen festgestellten, empirischen Faktor zu benutzen. In beiden Fällen würde jedoch die direkte Molybdänmethode ihren wesentlichsten Vorzug verlieren, weil sie in einer solchen Ausführung gar nicht mehr als besonders bequem und handlich anzusehen ist.

Wünschte man dennoch eine solche Abänderung der direkten Molybdänmethode auszuarbeiten, so wäre doch zuvörderst eine hinlänglich grosse Übereinstimmung zwischen den zu verschiedenen Zeiten, jedoch unter den möglichst gleichartigen Fällungsbedingungen ausgeführten Versuchen erforderlich, was, wie ich schon einmal (Seite 379) nachgewiesen habe, beim Arbeiten nach dieser Methode nicht immer der Fall ist.

Um diese Frage noch vollständiger zu erläutern, stelle ich hier alle die von mir unter genügend gleichmäfsigen Bedingungen ausgeführten Versuche zusammen, indem ich im Voraus bemerke, dass die Buch-

staben **r** und **u** reine, beziehungsweise unreine, Molybdänsäure bedeuten.

Ein Volum der Phosphatlösung wurde mit 2 Volumen der starken Molybdänlösung bei Zimmertemperatur gemischt und am nächsten Tage abfiltriert. Das Volum betrug für 0,1 *g* P_2O_5 etwa 75 *cc* und die Menge der Molybdänsäure ungefähr 4 *g*.

		No.	P_2O_5 zugesetzt *g*	Gewicht der Phosphormolybdänsäure *g*	P_2O_5 berechnet	
XXXIII.	Temperatur 18—20°	16	0,10164	2,5515	0,9908	u
		18	0,10177	2,5645	0,9945	
		79	0,04872	1,2276	0,9945	
		64	0.09626	2 4310	0,9967	u
		41	0,10839	2,7379	0,9969	u
		113	0.04072	1,0295	0,9978	u
		56	0.09359	2,3665	0,9979	u
		114	0,20364	5,1510	0,9983	u
		115	0,20364	5,1530	0.9987	u
		116	0.02038	0,5187	1,0045	u
XXXIV.	Temperatur 10–15°	83	0,10115	2,5345	0,9889	r
		73	0,08144	2,0455	0,9913	u
		77	0,08144	2.0538	0,9953	u
		52	0,09590	2,4184	0,9953	u

Die Verhältnisse bei der nachfolgenden Reihe entsprachen denen der Reihe XXXIII, nur wurde der Molybdänniederschlag nach halbstündigem Schütteln abfiltriert.

XXXV.	Temperatur 18–20°	117	0.20364	5,0942	0,9876	r
		46	0.10839	2,7300	0,9940	u

Ausser diesen Versuchen sind noch die folgenden vergleichbar, bei welchen nur die Ergebnisse angeführt sind.

Volum . . .	No.	75 cc 24 Std. 20° 3,8—4,0 g 0,066 g	No.	75 cc 24 Std. 20—21° 3,8—4,0 g 0,061 g	No.	75 cc ¾ Std. 20° 3,7—3,8 g 0,043 g	No.	75 cc 24 Std. 18—20° 3,9—4,0 g 0,041 g	No.	75 cc 24 Std. 20° 3,8—4,0 g 0,021 g
Stehen . . .										
Temperatur .										
MoO_3 . . .										
P_2O_5, etwa .										
	48	0,9942 u.	112	0,9967	47	0,9987 u.	60	1,0063 u.	12	1,0095 u.
	45	0,9947 u.	111	0,9970	43	1,0007 u.	13	1,0065 u.	37	1,0195 u.
			102	0,9994 r.			38	1,0106 u.		
	15	0,9982	91	1,0008 r.						
	82	0,9996 u.	14	1,0021 u.						
			106	1,0053 u.						
	17	0,9995 u.								
	55	1,0021 u.								
	39	1,0033 u.								

Die Molybdänsäure, die als unrein bezeichnet ist, war die Handelsware »Molybdänsäure, rein pro analysi«. Dieses Präparat hat sich nämlich bei weitem nicht immer als rein erwiesen, bisweilen enthielt die unter dieser ver-
kaufte Ware
die auch nicht den Gebrauch der mittels derartiger Präparate dargestellten
bei den
mungen nach der Molybdän-Magnesiummethode gestatteten, weil die Ergebnisse zu hoch ausfielen. Weil sich aber die mitgeteilten Untersuchungen über mehr als vier Jahre erstreckt haben, sind viele verschiedene Präparate benutzt worden, deren Qualität lange nicht in allen Fällen ermittelt worden ist, und deshalb darf man nicht die Bezeichnung unrein so auffassen, als ob in allen diesen Fällen das Vorliegen eines wirklich unreinen Molyb-
sicher festgestellt
ist. Bei mehreren der obenstehenden Versuche weisen jedoch die gefundenen, abnorm hohen Zahlen auf eine
Reinheit der
hin, und besonders in Betreff No. 106 weiss ich, dass die benutzte Molybdänsäure von schlechter Qualität war.

Aus den unreinen Präparaten lässt sich eine recht beträchtliche Menge hinreichend reines Ammoniummolybdat durch wiederholtes Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser gewinnen.

Die als reine Molybdänsäure bezeichnete Ware gab bei Verwendung bei der Molybdän-Magnesiummethode richtige Werte, sie war beim Glühen auf dem Gebläse beinahe vollständig flüchtig, und die mittels solcher Präparate dargestellten ammoniakalischen Lösungen waren farblos; damit ist aber nicht gesagt, dass alle Präparate, welche diese Prüfung aushalten, genügend rein sind.

Jedermann, der die obenstehenden Zusammenstellungen durchmustert, muss den Schluss ziehen, dass sich die direkte Molybdänmethode in der von mir verwendeten Ausführung nicht anwenden lässt, wenn eine Genauigkeit von 1 : 1000 erzielt werden soll. Die Ursache der Schwankungen der Ergebnisse ist erstens in der nach den Fällungsbedingungen variierenden Zusammensetzung des Molybdänniederschlags zu suchen, und ich halte es für wahrscheinlich, dass auch andere Faktoren als die früher besprochenen, wie die Zusatzgeschwindigkeit der Molybdänlösung und die Häufigkeit des Schüttelns während des Stehens, die Resultate beeinflussen können, zweitens kommt aber die Reinheit des in Verwendung kommenden Molybdänpräparats in beträchtlichem Maſse in Betracht. Die erstgenannten Fehlerquellen liessen sich wohl eliminieren, insbesondere wenn es nicht darauf ankommt, eine praktische Methode auszuarbeiten, die letztere Fehlerquelle lässt sich aber augenblicklich nicht beseitigen, wenn eine so grosse Genauigkeit erforderlich ist. Viel einfacher liegt die Sache bei der Molybdän-Magnesiummethode, bei welcher man mit einer Verbindung konstanter Zusammensetzung rechnen darf und deshalb die Verwendbarkeit irgend einer Molybdänlösung leicht feststellen kann. Wenn man kein Phosphat von bekanntem Phosphorsäuregehalt besitzt, sind beispielsweise zwei gleich grosse Mengen einer Alkaliphosphatlösung abzumessen und in der einen eine direkte Magnesiumfällung, in der anderen eine solche nach Fällung mit der Molybdänlösung, auszuführen; die Ergebnisse müssen dann mit einer Genauigkeit von mindestens 1 : 500 unter sich stimmen. Liegt eine unreine Molybdänlösung vor, so gibt die mittels dieser ausgeführte Bestimmung einen Mehrbefund von mehreren Milligrammen.

Nach meinen Versuchsergebnissen darf man der direkten Molybdänmethode, und sogar in bequemer Ausführung, einen Genauigkeitsgrad von etwa 1 : 100 beilegen, wenn nur die kalte Fällung und ein nicht

allzugrosser Überschuss an Molybdänlösung benutzt wird, und in diesem Falle ist auch die Anwendung der Formel P_2O_5, $24\,MoO_3$ bei der Berechnung der Versuchsergebnisse zu verteidigen.

Ein solcher Genauigkeitsgrad ist zwar bei vielen Untersuchungen hinreichend, insbesondere bei denen, deren Ergebnisse mit zwei- oder kleineren dreistelligen Zahlen angegeben werden, dagegen finde ich ihn nicht genügend bei den Untersuchungen, wo der Preis eines Handelsproduktes (zum Beispiel Rohphosphate, Düngemittel) nach dem Gehalt an Phosphorsäure berechnet wird, denn in diesen Fällen kann ein kleiner Analysenfehler beträchtliche Geldverluste verursachen, wie auch die Nichtübereinstimmungen zwischen den Ergebnissen mehrerer Laboratorien oft den Nichtchemikern unverständlich sein werden.

Bei solchen Analysen darf ich nur die von mir ausgearbeitete Molybdän-Magnesiummethode als hinreichend zuverlässig empfehlen, wobei ich die Gelegenheit benutze, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass ich auf die Unstatthaftigkeit des Verbrennens des vom Magnesiumniederschlag getrennten Filters in einer Platinspirale aufmerksam gemacht worden bin, weil hierdurch mehrere Milligramme der anhaftenden Partikelchen fortgerissen werden. Man kann aber das Filter und den Niederschlag zusammen im Platintiegel erhitzen oder noch bequemer einen mit Platinschwammfilter ausgestatteten Neubauer-Tiegel verwenden.

Kopenhagen. V. Steins Laboratorium, im September 1906.

Beiträge zur Prüfung maſsanalytischer Messgeräte.

Von

W. Schloesser, Charlottenburg.

Eine amtliche Prüfung maſsanalytischer Messgeräte ist bekanntlich in Deutschland seit 1893 durch die Kaiserliche Normal Eichungs Kommission eingerichtet. Inzwischen haben auch die belgische »Commission nationale des poids et mesures«, das englische »National Physical Laboratory« und das »Bureau of Standards« der Vereinigten Staaten Amerikas für die Prüfung solcher Geräte Vorschriften erlassen. Diesen liegen die von unserer Normal Eichungs Kommission 1893 gegebenen, 1897 ergänzten und 1904 in verschiedenen Punkten geänderten und erweiterten Bestimmungen zugrunde, wenn sie auch, wie namentlich

die amerikanischen, in Einzelheiten abweichen [1]). Auch ist bekannt, dass die Frage der Prüfung der Geräte auf den internationalen Kongressen in Paris, Wien, Berlin und Rom besprochen ist, und dass die internationale Analysenkommission eine besondere Unterkommission gebildet hat, welche sich mit dieser Frage befasst. Die Angelegenheit gewinnt somit auch formell internationale Bedeutung, und deshalb dürfte eine kurze Erörterung der Prüfungsbestimmungen, soweit sie allgemeine Bedeutung haben und für den Chemiker Interesse bieten, am Platze sein. Sie wird gleichzeitig auch Gelegenheit geben, einige in das Gebiet einschlagende Fragen auf Grund neuer Versuche, die in der K. N. C. K. von den Herren Grimm, Hübscher, Martiny und Schloesser angestellt worden sind, näher zu erörtern.

I. Maſseinheit und Normaltemperatur.

Im wesentlichsten Punkte, nämlich in Bezug auf die Maſseinheit, stimmen alle Vorschriften überein, indem sie nur metrische Maſse zulassen. Das N. P. L. prüft zwar auch Mohr'sche Maſse, jedoch nur auf besonderen Antrag und wenn der Inhalt nach Grammen (also nicht nach *cc* oder *ml*) angegeben ist. Ich könnte mich damit begnügen, hervorzuheben, dass auch diese Inhaltsbezeichnung nicht korrekt ist, da Gramm hier nicht seiner Definition gemäſs, eine Masse, sondern »scheinbares« Gramm bedeutet, und ferner, dass sie auch wohl eine Verwechslung mit einem metrischen Maſse nicht unbedingt ausschliesst. Da aber öfter, unlängst noch von de Koninck [2]), »dem Mohr'schen Kubikzentimeter in Rücksicht auf die grössere Einfachheit im Verfahren der Prüfung der Apparate der Vorzug vor dem metrischen zuerkannt wird«, so möchte ich auf einige Punkte kurz eingehen.

---

[1]) Die Bestimmungen der Normal Eichungs Kommission sind u. a. abgedruckt in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 557; 1897, S. 643; 1904. S. 1746. — Vergl. auch ebenda 1903, S. 953 ff. meine Ausführungen „Über die Einrichtung und Prüfung der Messgeräte für Maſsanalyse". — Die belgischen Bestimmungen finden sich im Moniteur belge vom 24. Juni 1904; die englischen in einer Veröffentlichung des National Physical Laboratory vom November 1903, S. 26 Testing and calibration of glass vessels und S. 34 The Examination of Milk testing apparatus; die amerikanischen im Circular 9 des Bureau of Standards in Washington vom 1. November 1904. Die Namen der genannten Institute sollen weiterhin K. N. E. K., Comm. Belg., N. P. L. und B. of St. abgekürzt werden.

[2]) De Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse. Deutsche Ausgabe von Meineke, 1904. Bd. I. S. 90.

Nachdem Mohr in der 1855 erschienenen ersten Auflage seines Lehrbuches der Titriermethode S. 31 das Liter als das Volumen eines Kilogramms Wasser von 4° C. definiert hat, erklärt er: »die Temperatur von 4° ist für uns von keiner Bedeutung, und wir wählen konstant eine andere Temperatur [14° R.], bei welcher das Wasser eine eben so bestimmte Ausdehnung hat wie bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit«. Als Grund für diese Wahl gibt er an, dass »man die Temperatur von 4° nur eine kurze Zeit des Jahres haben könnte und alsdann in einer unbehaglichen Temperatur arbeiten müsste«.[1])

Wenn für Mohr die Temperatur von 4° keine Bedeutung hatte, so beweist dies nur, dass er die Motive verkannt hat, welche zur Wahl des Wassers im Zustande seiner grössten Dichtigkeit veranlasst haben. Es war namentlich das Bestreben, die Definition des Kilogramms und des Liters von der Temperatur als solcher frei zu halten und sich den Vorteil nicht entgehen zu lassen, den die ausserordentlich geringe Änderung der Dichte des Wassers in der Nähe des Maximums für die Herstellung des Kilogramms mit sich brachte. In der Tat, während die Dichte des Wassers von 3,8° bis 4,2° nicht messbar verschieden ist, hätte in der Nähe von 17,5°, wo 0,1° schon eine Änderung der Dichte von 2 Einheiten der fünften Stelle hervorruft, ein Fehler in der Temperaturbestimmung, ja auch schon die dieser Bestimmung zugrunde gelegte Temperaturskala, nicht ohne Einwirkung auf die Verkörperung des Kilogramms sein können.

Der Einwand aber, dass man bei Annahme der metrischen Einheit in einer unbehaglichen Temperatur arbeiten müsse, zeigt, dass Mohr die Temperatur, durch welche der Raum eines Liters festgelegt wird, das heisst die Definitionstemperatur, mit derjenigen verwechselt oder doch ohne weiteres gleich setzt, welche bei der Herstellung eines Litermaſses. also bei der Abgrenzung jenes Raumes in einem Gefässe, letzteres selbst haben soll. Diese, die Gebrauchs- oder Normaltemperatur, und nur diese ist es, für deren Festsetzung rein praktische Erwägungen maſsgebend sind. Sie also kann beliebig und bei den einzelnen Maſsen sogar verschieden gewählt werden, wenn man sie auch natürlich so festsetzen wird, dass sie den Temperaturverhältnissen, unter denen man zu arbeiten hat, möglichst nahe kommt. Die Mannigfaltigkeit der Normaltemperaturen bildet demnach nicht eine Eigentümlichkeit des Mohr'schen

[1]) Ausführungen derselben Art finden sich auch in Sutton, Systematic Handbook of volumetric Analysis, 1904, S. 22.

Systems, sondern entspringt lediglich dem in allen experimentellen Wissenschaften bestehenden Bestreben, Korrektionsrechnungen möglichst zu sparen. Wenn also das B. of St. 20°, die K. N. E. K. 15° und 20°, die beiden anderen Institute 15° als Normaltemperatur vorsehen, und andrerseits im Laufe der Zeit auch noch Mohr'sche Liter von 15°, 20°, 27,5° entstanden sind, so ist hiergegen an sich nichts einzuwenden. Nun sind aber im Mohr'schen System Gebrauchs- (Normal-) und Definitionstemperatur beliebig, wenn auch tatsächlich stets gleich, während im metrischen System, wie erwähnt, nur die Gebrauchstemperatur beliebig gewählt werden kann, und die Definitionstemperatur stets 4° ist. Infolgedessen haben die Mohr'schen Maſse, die den Raum eines scheinbaren Kilogramms Wasser von 15° verkörpern, im Gegensatz zu den metrischen, die bei ihren Normaltemperaturen stets denselben Raum, nämlich den eines Kilogramms Wasser grösster Dichte abgrenzen, alle verschiedene, und zwar mit der Normaltemperatur zunehmende Grösse. Für die Maſsanalyse ist auch dies ohne wesentliche Bedeutung, sofern nur nicht im Laufe der Operation Geräte von verschiedenen Normaltemperaturen gebraucht werden, wozu ja ein Anlass nicht vorliegt. Wohl aber hat diese von der Normaltemperatur abhängige Grösse von Maſsen gleicher Inhaltsangabe verwirrend gewirkt, insofern gleichsam unwillkürlich die Ansicht entstand, die Grösse der Maſseinheit sei überhaupt von der Temperatur abhängig. Spricht doch schon Mohr es direkt aus, dass man mit seinen Maſsen, denen er metrische Bezeichnungen beilegte, »grössere Kubikzentimeter« erhalte[1]), und findet sich noch in einem 1903 erschienenen technischen Werke über ein Spezialgebiet der Chemie der Satz, ein auf die Normaltemperatur von 20° justierter Kolben zu 50 *cc* fasse 50 *cc* Wasser von 4° (als ob demnach 50 *cc* Wasser von einer anderen Temperatur einen anderen Raum einnehmen) und sei mit Wasser von 20° ausgewogen. Andere Äusserungen zeigen, dass auch über das Verhältnis beider Maſseinheiten Unklarheiten bestehen. Beispielsweise wiegt nach einem Lehrbuch der Analyse von 1897 das wahre Liter »in atmosphärischer Luft bei 15° und 760 *mm* Barometerstand nur 998,07 Gramm (Mohr'sches Liter)«. Abgesehen davon, dass hier die Temperatur des den Raum eines Liters einnehmenden Wassers offenbar als selbstverständlich 15° betragend vorausgesetzt wird, kann das

---

[1]) Mohr, Über die Einrichtung der Literflaschen und anderer zum Messen von Flüssigkeiten und Gasen dienenden Gefässe. Diese Zeitschrift 7, 288 (1868).

metrische Liter doch nicht dadurch, dass eine Menge Wasser von 15°, der bei einem gewissen Luftzustande 998,07 Gramm das Gleichgewicht halten, den Raum eines Liters einnimmt, zum Mohr'schen Liter werden, dessen Wasserfüllung in der Luft ja 1000 Gramm wiegt. — So heisst es weiter in einem Handbuche der chemischen Apparate: »Als Grundlage für die Ausmessung von Geräten nach dem wahren Liter dient das mathematische (?) Liter = 1000 *cc* Wasser von 4°, bezogen auf den luftleeren Raum. (Hier ist also ein Raum auf den luftleeren Raum bezogen.) Solche Instrumente sind jedoch der Bequemlichkeit wegen auf Wasser (!) von 15° eingestellt. Man bezeichnet als Mohr'sche Messapparate solche, die bei 17,5°, als mathematische solche, die bei 15° justiert sind.«

Vielleicht wäre derartigen irrtümlichen Auffassungen vorgebeugt, wenn Mohr für seine Maſse von vornherein eine besondere Bezeichnung eingeführt hätte. Jetzt aber, da eine erhebliche Anzahl metrischer Maſse neben den Mohr'schen verbreitet sind, macht sich dies Bedürfnis besonders geltend. Solange also dieses sicherlich nicht erwünschte Nebeneinanderbestehen der beiden Maſse währt, müsste man sie wenigstens streng unterscheiden, am einfachsten, indem man die metrischen Bezeichnungen ausschliesslich metrischen Maſsen vorbehält und das Mohrsche Liter nach dem Vorschlage de Koninck's (l. c. S. 89) als »Mohr«, seinen tausendsten Teil, entsprechend dem Milliliter, als »Millimohr« bezeichnet.

Mohr hat nun später in seiner Abhandlung über die Literflaschen (S. 287) ganz richtig hervorgehoben: »Nimmt man bei irgend einer Temperatur diejenige Menge Wasser in Gewicht, welche seiner Dichte entspricht, so bleibt das Volumen unverändert«. Hätte er demgemäſs schon 1855 daran gedacht, nicht 1000 Gramm Wasser von 17,5°, sondern der Dichte des Wassers bei dieser Temperatur entsprechend, 998,713 Gramm »in Gewicht zu nehmen«, so hätte er wohl schwerlich Anlass gefunden, vom metrischen System abzugehen. Allerdings ist ihm zu jener Zeit anscheinend entgangen, dass nach den Festsetzungen der Begründer des metrischen Systems das Kilogramm seinen Definitionswert im luftleeren Raume hat. Wenigstens hat er sich über diesen Punkt erst in späteren Auflagen seines Lehrbuches und in der Abhandlung über die Literflaschen geäussert. Seine Ausführungen, die im wesentlichen noch in die 6. Auflage seines Lehrbuches übergegangen sind (die 7. ist mir nicht bekannt), gipfeln darin, dass es unpraktisch

sei, als Repräsentanten der Gewichtseinheit ein Platinstück zu wählen, das seinen wahren Wert im leeren Raume habe, da man mit Messinggewichten und im lufterfüllten Raume wäge. »Ein Messingkilogramm aber, das in der Luft um 92 Milligramm zu leicht ist, kann kein Chemiker brauchen.« Mohr übersieht dabei, dass tatsächlich seit jeher das Messingkilogramm des Chemikers dem Platinkilogramm nur im luftleeren Raume das Gleichgewicht hält. Nach Mohr's Ansicht müsste nun ein solches Kilogramm (das übrigens in der Luft um rund 125 *mg*, und nur wenn man es in der Luft mit einem Platinkilogramm vergleicht, um zirka 92 *mg* »zu leicht« ist), entsprechend schwerer gemacht werden. Da aber der durch den Luftauftrieb bewirkte Gewichtsverlust von der Temperatur, dem Druck und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängt, so müsste man, um die Existenz unzähliger verschiedener Kilogramme zu verhüten, einen ganz bestimmten Luftzustand als normal einführen. In diesem Falle hinderte aber nichts, die Luftleere selbst anzunehmen.

Diese Ausführungen gelten auch für die Mohr'sche Einheit: sie ist ohne Festsetzung eines bestimmten Luftzustandes nicht eindeutig definiert. Beispielsweise muss, wie ich an einer anderen Stelle hervorgehoben habe, ein auf der Höhe des Thüringer Waldes, bei der dort bestehenden geringen Luftdichte, genau 1000 Gramm Wasser von 15° fassendes, gläsernes Maſs in der Ebene, bei der hier herrschenden erheblich grösseren Dichte der Luft, um rund 0,1 Gramm zu leicht gefunden werden. Die Definition des Mohr'schen Liters müsste daher ergänzt und dieses etwa in der von de Koninck[1]) vorgeschlagenen Weise als der Raum betrachtet werden, den diejenige Menge Wasser von 15° (oder einer anderen Temperatur) einnimmt, welche in trockener Luft (oder in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt) von 15° (oder einer anderen, der mittlern näher kommenden Temperatur) bei einem Luftdruck von 760 *mm* einem Kilogrammstück von der Dichte 8,4 das Gleichgewicht hält. Wenn eine derartige Definition auch die Mohr'sche Einheit festlegt, so ist praktisch mit ihr doch nichts gewonnen. Denn der geforderte, gewissermaſsen normale Luftzustand, der von dem der Luftleere nur graduell unterschieden ist, wird im allgemeinen nicht bestehen, sondern nur rechnungsmäſsig realisierbar sein. Es müssten deshalb auch bei der Prüfung Mohr'scher Maſse die auf die Wagschale

[1]) de Koninck, Observations relatives aux conditions du contrôle des appareils de mesure en volume etc. Bull. de l'assoc. belge des chimistes, 1898 Dezember und de Koninck-Meineke, l. c. I, S. 89.

zu legenden Gewichte aus dem beobachteten Druck, der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft berechnet werden, und der einzige Unterschied wäre, dass man bei einem metrischen Litermaſse stets weniger als ein Kilogramm, bei einem Mohr'schen bald mehr, bald weniger aufzulegen hätte. Unter den tatsächlich bestehenden Verhältnissen ist aber die praktisch in Frage kommende Verschiedenheit lediglich die, dass man — die Normaltemperatur vorausgesetzt — bei einem Mohr'schen Maſse ein Kilogramm, bei einem metrischen ein Kilogramm, vermindert um einen gewissen Betrag, durch das eingefüllte Wasser zu ersetzen hat. Es ist denn auch von Lunge ausdrücklich anerkannt worden, dass bei Benutzung geeigneter Tabellen, wie ich solche veröffentlicht habe, und wie sie in die Lehrbücher von Lunge, Treadwell und Kühling übergegangen sind, Herstellung und Prüfung metrischer Maſse keine grösseren Schwierigkeiten mache, als diejenigen Mohr'scher [1]). Somit scheint mir ein Grund, auch weiterhin noch Mohr'sche Maſse zu benutzen, nicht mehr zu bestehen.

Die erwähnten Tabellen sind übrigens nur erforderlich, wenn man bei der Prüfung nicht Wasser von Normaltemperatur, sondern solches von beliebiger Temperatur benutzt. Für Mohr'sche Maſse kann man natürlich ähnliche Tabellen rechnen. Bezeichnet σ_τ die Dichte des Wassers bei der Normaltemperatur τ, σ_t diejenige bei der Temperatur t, ist ferner α der Koëffizient der kubischen Ausdehnung des Glases ($= 0{,}000027$), V_M das in metrischen Einheiten ausgedrückte Volumen des Mohrschen Maſses, so ist mit ausreichender Genauigkeit das Zulagegewicht $P_t = P_\tau + V_M [(\sigma_t - \sigma_\tau) + (t - \tau)\alpha]$. Die Werte von P_t für die Normaltemperaturen von 15^0, $17{,}5^0$, 20^0 möchte ich hier folgen lassen [2]).

---

[1]) Beiläufig mag bemerkt werden, dass auch Scheibler („Über die Methoden, Büretten, Pipetten und so weiter zu kalibrieren", Journ. f. prakt. Chemie, 1859, 76, S. 177), obwohl er Geräte nach Mohr'scher Einheit benutzte, noch vor R. Fresenius es für zweckmäſsig erklärte, statt Wasser von $17{,}5^0$ solches von grösster Dichte zu wählen, „in welchem Falle die Inhaltsbezeichnung eines Maſsgefässes wirklich der französischen Hohlraumeinteilung entsprechen würde." Allerdings übersah er, wie es scheint, dass dabei auch der Luftauftrieb zu berücksichtigen wäre.

[2]) Es geschieht auch deswegen, weil ich in einem Lehrbuche Zahlen für den Fall gefunden habe, dass man, ohne sich an die Normaltemperatur zu binden, das Volumen eines Mohr'schen Gerätes durch Wasserwägung feststellen will. Diese Zahlen, denen die wahre, nicht, wie es sein müsste, die scheinbare Ausdehnung des Wassers im Glase zu Grunde liegt, gelten nun für metrische Maſse, während man annehmen musste, dass sie für Mohr'sche oder auch für Maſse beiderlei Art bestimmt seien.

t °C.	P_t Normaltemp. 15° g	P_t Normaltemp. 17,5 g	P_t Normaltemp. 20° g	t °C.
15	1000,000	1000,345	1000,763	15
16	999,871	,217	,634	16
17	,728	1000,075	.491	17
18	,576	999,923	,339	18
19	,413	,760	,175	19
20	,237	,584	1000,000	20
21	999,053	.400	999,816	21
22	998,858	999,204	,620	22
23	,652	998,899	,414	23
24	,437	,783	999,199	24
25	998,212	,558	998,973	25
26	997,977	,323	.739	26
27	,733	998,078	,494	27
28	.479	997,825	998,240	28
29	997,218	,563	997,978	29
30	996,946	,292	,707	30

Dass man Mohr'sche Maſse von 15°, 17,5°, 20° durch Multiplikation mit 1,00194 beziehungsweise 1,00234 oder 1,00281 in metrische und umgekehrt metrische in Mohr'sche durch Division mit den betreffenden Zahlen verwandelt, ist bekannt.

Hat man, wie zum Schluss noch beiläufig erwähnt sein mag, mit Mohr'schen Maſsen das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit ($s\frac{15^0}{15^0}(0{,}76)..$) ermittelt und will dies in Dichte ($s\frac{15^0}{4^0}(0)\ldots$) verwandeln, so dividiert man einfach das in metrische Einheiten umgerechnete Volumen des Mohr'schen Maſses, V_M, in das wegen des Luftauftriebes korrigierte Gewicht P der Flüssigkeit. Man berechnet also $s = \frac{V_M - V_P}{V_M} \cdot \gamma$, wo V_P das Volumen der Gewichtstücke und γ die Dichte der Luft ($= 0{,}0012$) bedeutet. In der folgenden Tafel sind diese Reduktionen in Einheiten der vierten Stelle angegeben; sie sind zu den nach Mohr ermittelten spezifischen Gewichten zu addieren, um diese in Dichten zu verwandeln.

Spez. Gew. nach Mohr	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
Reduktionen auf wahre Dichte für d. Normaltemp.							−11	13	15	−17	19	−21	−23	−25	−27
							−16	18	20	23	25	27	−30	32	−35
							−21	24	27	30	−33	−35	38	−41	−44

Sollen wahre Dichten ($s\,\frac{15^0}{4^0}\,(0)\ldots$) in Mohr'sche ($s\,\frac{15^0}{15^0}(0{,}76)\ldots$) umgerechnet werden, so sind die vorstehenden Zahlen mit **umgekehrten** Vorzeichen zu den wahren Dichten zuzuzählen.

II. Allgemeine Vorschriften.

1. Der Querschnitt der Geräte soll nach den Bestimmungen kreisförmig sein. Somit sind die in jüngster Zeit eingeführten Pipetten und geteilten Geräte mit flachgedrücktem, angenähert elliptischem Querschnitt ausgeschlossen. Jedenfalls haben sie vor den Geräten mit weit herumgezogenen Marken, die sich bei elliptischem Querschnitt nicht anbringen lassen, keinen Vorzug.

2. Die Ablesung hat am tiefsten Punkte des Meniskus zu geschehen, dessen genaues Erkennen man durch geeignete Hilfsmittel, wie namentlich eine, unmittelbar unter die Ablesestelle zu klemmende Blende, erleichtern und sichern kann.

Die vorgeschriebene Art der Ablesung macht, strenggenommen, die von der K. N. E. K. und nur von ihr geprüften Geräte mit Schellbachstreifen [1]) nicht zulässig, da hier auf die oberhalb jenes Punktes gelegene Berührungsstelle der von der oberen und unteren Fläche des Meniskus entworfenen Spiegelbilder eingestellt wird. Der Streifen bildet überdies, wie allgemein anerkannt wird, kein sicheres Mittel für eine richtige Einstellung und Ablesung, und zwar weil das Bild, welches das Merkmal der vermiedenen Parallaxe liefern soll, nämlich die sich in einem Punkte berührenden Spitzen, bei Bewegung des Auges nach oben und unten nicht sofort in ein anormales übergeht. Die drei nebenstehenden Figuren 17—19 zeigen das Bild, das sich bei normaler, extrem zu hoher und extrem zu tiefer Einstellung bietet. Der Betrag der Verschiebung, ehe das Bild entschieden als anormal zu erkennen ist, lässt sich bei Büretten,

[1]) Die erste Mitteilung über diesen Streifen von Robert Muencke, findet sich in der Chemiker-Zeitung, 1885, S. 1515.

Fig. 17—19.

Zu hohe Einstellung. Normale Einstellung. Zu tiefe Einstellung.

die ausser dem Streifen auch die langen Striche haben, leicht feststellen, indem man die Lage der Spitze gegen die Marke schätzt. In einem Rohre von 14 *mm* Durchmesser betrug er 0,44 *mm*, in einem solchen von 11.4 *mm* Durchmesser 0,26 *mm*. Bei der Einstellung auf zwei Marken würde demnach ein Fehler von 0.14, beziehungsweise 0,06 *cc* möglich sein.

Da die Lage der Spitzen von der Höhe des Meniskus abhängt, so könnten, wenn diese zu verschiedenen Zeiten merklich verschieden ist, die Angaben der Bürette bei Einstellung mit dem Streifen auch merklich verschieden sein. Um für die Grössenordnung des möglichen Fehlers einen Anhalt zu gewinnen, wurde ein Intervall auch bestimmt, nachdem das Rohr im Innern in der Nähe der oberen Marke eingefettet war. Trotzdem aber an der eingefetteten Stelle die Höhe des Meniskus bis zu 1 *mm* niedriger war als im reinen Rohre, war eine Änderung der Angaben der Bürette nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Die Höhe des Meniskus hat also auf die Lage der Spitzen keinen merklichen Einfluss.

3. Da nun weder der Schellbachstreifen, noch, wie Kreitling[1]) gezeigt hat, der Schwimmer, einerlei welcher Konstruktion, noch auch

[1]) Diese Zeitschrift 40, 37.

die Göckel'sche Meniskus-Visierblende[1]) eine sichere Einstellung gewähren, so bleibt als einziges Mittel zur Vermeidung der Parallaxe das Führen der Marken auf mindestens die Hälfte des Rohrumfanges. Dies sehen denn auch nach dem Vorgange der K. N. E. K. alle Bestimmungen vor. Die Einwände, die man bei geteilten Geräten gegen diese Teilung erhoben hat: dass sie einen verwirrenden Eindruck mache, dass sie das Auge ermüde, wie letzthin Göckel[2]) wieder behauptet hat, und dass solche Geräte leicht zerbrechlich seien, sind nicht stichhaltig. Auch wird anerkannt, dass die einzige wirkliche Verbesserung, welche die Bürette seit Mohr erfahren hat, in der Einführung dieser Teilung bestehe[3]). Die kurzen Striche, wie sie sich auf den gewöhnlichen Büretten, Messpipetten und so weiter befinden, sind im Grunde nur ein Überbleibsel aus jenen Zeiten, da der Chemiker sich seine Messgeräte zum grossen Teile selbst justierte und mangels geeigneter Teilmaschinen sich mit einfachen Hilfsmitteln begnügen musste. Findet man doch selbst jetzt noch die Anweisung[4]), bei fertigen Büretten die richtige Lage der Marken mit dem Diamanten einzureissen. Nun ist ja zuzugeben, dass die Länge der Marken an sich kein unbedingtes Erfordernis für eine richtige Einstellung oder Ablesung ist; muss doch der Arbeiter ohne jedes expedite Hilfsmittel die Marke auf dem ungeteilten Rohre richtig anzubringen verstehen! Immerhin wird man aber dahingestellt sein lassen müssen, wie weit das empfohlene Verfahren überhaupt zweckmässig ist und namentlich, wie es sich mit der gerade bei Büretten angestrebten und geforderten Genauigkeit vereinigen lässt.

III. Spezielle Vorschriften.

4. Alle Bestimmungen unterscheiden zwischen Geräten auf Einguss und solchen auf Ausguss. Bei den ersteren reicht zu einer gleichmäſsigen und übereinstimmenden Ermittelung des Raumgehaltes die Festsetzung über die Art der Ablesung aus. Bei den Geräten auf Ausguss sind aber ausserdem noch genaue Bestimmungen über die Art der

---

[1]) Diese Zeitschrift **43**, 107.

[2]) Göckel, Zur Behandlung der Messgeräte auf dem nächsten internationalen Kongress für angewandte Chemie. Mitteilungen aus dem Berliner Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker, 1906, S. 108.

[3]) De Koninck, Historique de la méthode titrimétrique. Bruxelles, 1901, S. 15.

[4]) Z. B. Mohr-Classen, Titriermethode. 6. Aufl., S. 18.

Entleerung und die Wartezeit erforderlich. In erster Linie hängt der Raumgehalt dieser Geräte von der Geschwindigkeit ab, mit der die Entleerung stattfindet. Diese lässt sich aber bei Kolben und Messgläsern in einer bestimmten, stets gleichen Zeit nicht ausführen und auch durch Ausdrücke, wie allmählich, langsam und dergleichen, nicht sichern. Eindeutige Raumgehaltsangaben lassen sich mit diesen Geräten deshalb nur durch eine Wartezeit herbeiführen. Versuche, deren Ergebnisse ich folgen lasse, bei denen Kolben mit möglichst verschiedener Geschwindigkeit entleert wurden, haben gezeigt, dass die Menge des aus-

Kolben 50 *cc*			Kolben 100 *cc*			Kolben 250 *cc*			Kolben 500 *cc*			Kolben 1000 *cc*		
Ausgusszeit Sekunden	Wartezeit Sekunden	Inhalt	Ausgusszeit Sekunden	Wartezeit Sekunden	Inhalt	Ausgusszeit Sekunden	Wartezeit Sekunden	Inhalt	Ausgusszeit Sekunden	Wartezeit Sekunden	Inhalt	Ausgusszeit Sekunden	Wartezeit Sekunden	Inhalt
7	0	50,00	7	0	100,00	11	0	250,00	19	0	500,00	21	0	1000,00
14		,06	11		,12	18		,22	29		,41	41		1,00
20		,10	16		,23	26		,41	48		,63	61		1,13
32		,20	26		,33	42		,54						
									19	20	,54	21	20	1,06
			7	60	,38	11	60	,58	29		,67	41	25	1,30
			26		,41	42	10	,59	48		,74	61	20	1,43
						42	60	,62						
									19	40	,66	21	40	1,25
									29		,77	61	40	1,48
									48		,80			
												21	60	1,34
									19	60	,77			
									29		,78			
									48		,82			

fliessenden Wassers, namentlich von der gegen Ende des Ausgiessens innegehaltenen Geschwindigkeit modifiziert wird, und dass innerhalb der zu erreichenden Genauigkeit auch extreme Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit des Ausgiessens durch eine Wartezeit von einer Minute ausgeglichen werden. Unter normalen Verhältnissen wird also eine Wartezeit von einer halben Minute genügen, aber auch innegehalten werden müssen.

5. Im Gegensatz zu den Kolben muss bei Geräten, bei denen die gleichmäſsige Geschwindigkeit der Entleerung durch die Weite der

Auslauföffnung gesichert wird, der Raumgehalt bei sonst gleichem Verfahren auch ohne Wartezeit stets übereinstimmend gefunden werden. Zum Beweise hierfür will ich Beobachtungen an Pipetten anführen, die etwa ein Jahr auseinander liegen und von zwei Beobachtern angestellt worden sind.

	Pipette 1 *cc*	Pipette 2 *cc*	Pipette 3 *cc*	Pipette 4 *cc*
Erste Beobachtung . . .	10,015	25,005	49,987	100,023
Zweite Beobachtung . .	10,012	25,004	49,986	100,026

Wenn aber auch die Übereinstimmung der Raumgehaltsangaben bei Geräten mit Ablaufspitze von der Innehaltung einer Wartezeit nicht abhängig ist, so kann doch kein Zweifel darüber bestehen, dass ohne Wartezeit die Genauigkeit etwas geringer ist, weil dann kleine Ungleichmäſsigkeiten im Ablaufe weniger ausgeglichen werden können. Wiederholte Versuche haben dies von neuem bestätigt. So betrugen bei einer grösseren Anzahl Beobachtungen an 6 Pipetten von 2—200 *cc* Grösse die mittleren Abweichungen vom Mittel:

Bei freiem Ablauf ohne Warten: 5,6 *cmm*, mit $^1/_4$ Minute Warten: 3,4 *cmm*; bei Ablauf an der Wand ohne Warten: 3,5 *cmm*, mit $^1/_4$ Minute Warten: 2,8 *cmm*. Bei letzterer Methode ist also der Unterschied in der Genauigkeit zwischen Warten und Nichtwarten nur sehr gering.

Kommt noch eine Einstellung auf eine zweite Marke hinzu, so treten, namentlich bei Geräten mit verhältnismässig schnellem Ablauf, je nach der Schnelligkeit, mit der die Einstellung auf die zweite Marke gelingt, zu den kleinen Unregelmäſsigkeiten des Ablaufs auch noch solche des Nachlaufs

6. Betrachten wir zunächst die Pipetten, so ist bei ihnen, im Gegensatze zu den Büretten, die Art der Entleerung von besonderer Bedeutung. Das an sich einwandfreie Auswärmen gibt, wie ich für Kapillarpipetten gezeigt habe[1]), keine wesentlich grössere Genauigkeit, als der Ablauf an der Wand und lässt sich ausserdem bei grösseren Pipetten nicht anwenden. Das Ausblasen, das jetzt noch von

[1]) W. Schloesser, Bemerkungen über die Einrichtung und Prüfung maſsanalytischer Messgeräte. Zeitschrift f. angew. Chemie 1904, S. 1609.

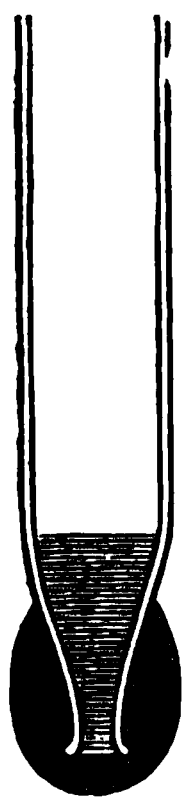
Friedheim[1]) empfohlen und auch von Fabrikanten, zum Beispiel der Firma Luhme (Dr. Rohrbeck) in Berlin gewählt wird, kann, auch wenn man von der Verschmutzung der Pipette durch die Exspirationsluft absehen wollte, nicht in Frage kommen, weil sich über Art, Dauer und Intensität des Blasens bestimmte Vorschriften nicht geben lassen, und diese Umstände auch zu verschiedenen Zeiten so variieren, dass sogar derselbe Beobachter mit derselben Pipette erheblich verschiedene Resultate erhält. Es bleiben deshalb nur der Ablauf an der Wand und der freie Ablauf, beide mit Abstreichen der Spitze nach beendetem zusammenhängenden Ablauf mit oder ohne Wartezeit. Das erste Verfahren mit $^1/_4$ Minute Wartezeit sehen die älteren Bestimmungen der K. N. E. K., die des N. P. L. und der Comm. Belg. vor. Die amerikanischen Vorschriften haben freien Ablauf bei Einstellung an einer nassen Fläche und $^1/_4$ Minute Wartezeit, während die jetzt gültigen Bestimmungen der K. N. E. K. freien Ablauf ohne Wartezeit vorsehen. Letzteres Verfahren liefert zwar, wie aus den weiterhin mitgeteilten Zahlen hervorgeht, etwas geringere Genauigkeit, als der Ablauf an der Wand, verleitet aber dafür nicht, wie dieser, zum Schräghalten der Pipette bei der Entleerung. Ihre senkrechte Haltung ist jedoch unbedingt erforderlich, da je nach dem Grade der Schrägheit die abfliessende Menge von der bei senkrechter Haltung mehr oder weniger abweicht — beispielsweise flossen aus einer Pipette zu 25 *cc* bei Entleerung unter einem Winkel von zirka 45^0 20—25 *cmm* mehr aus als bei senkrechter Haltung — und eine stets gleiche Neigung der Pipette nicht zu erreichen ist.

Die geringere Genauigkeit des freien Ablaufs, die, wie ebenfalls die später angeführten Beobachtungen zeigen, durch Innehaltung einer Wartezeit der bei Ablauf an der Wand erreichten näher gebracht wird, rührt zum Teil, wie ich an anderer Stelle (l. c., S. 1609) hervorgehoben habe, daher, dass die Menge der abgestrichenen Flüssigkeit von der Art des Abstreichens und der Länge der Strecke, über welche abgestrichen wird, etwas abhängig ist. Zu einem anderen Teile wird sie aber durch einen Umstand hervorgerufen, auf den wir erst in späteren Versuchen aufmerksam wurden. Solange nämlich der Ablauf der Flüssigkeit in zusammenhängendem Strahle erfolgt, wird die abgetrocknete Ablaufspitze aussen nicht benetzt. Tritt aber gegen Ende des

[1]) Friedheim, Leitfaden f. d. quant. chem. Analyse. 6. Aufl., S. 68.

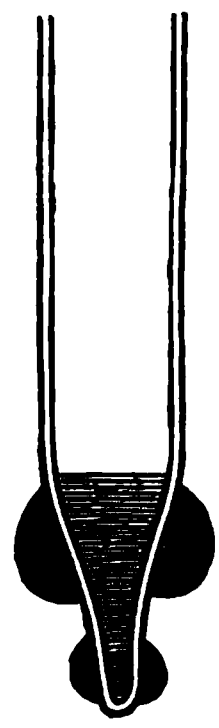
Ablaufs Tröpfeln ein, so bildet sich um das Ende der Ablaufspitze ein Wasserwulst. der in der nebenstehenden Fig. 20 etwas übertrieben dargestellt ist. Wird nun die Spitze zum Abstreichen an die Wand angelegt, so wird letztere an der betreffenden Stelle durch den Wulst benetzt. Er wird deshalb tatsächlich an einer nassen Fläche abgestrichen, und infolge der hierdurch verminderten Reibung findet dann eine vollständigere Entleerung der kapillar zurückgehaltenen Flüssigkeitsmenge statt. Tritt aber die Bildung dieses Wulstes aus irgend welchen Ursachen, die absichtlich herbeizuführen uns nicht gelungen ist, nicht, oder in der in Figur 21 skizzierten Weise ein, so bleibt die Wandung an der Berührungsstelle mit der Pipette trocken; es lässt sich nur wenig oder gar keine Flüssigkeit durch Abstreichen aus der Pipette ziehen und diese erscheint deshalb kleiner. Man wird also dafür sorgen müssen, dass, wie auch die Bestimmungen des B. of St. vorsehen, das Abstreichen an einer nassen Fläche erfolgt. Man stellt sie sich am einfachsten dadurch her, dass man die Flüssigkeit gegen Ende des Ablaufs an dem schräg gehaltenen Glase hinunterrinnen lässt und die Pipette beim Abstreichen an die betreffende Stelle

Fig. 20.



anlegt. Voraussetzung für den Erfolg ist aber ausserdem, dass die Flüssigkeit auch die Wand des Gefässes benetzt Hierauf wurden wir aufmerksam, als bei abwechselnder Benutzung zweier Gläser bei einem stets merklich kleinere Mengen ausflossen, so dass eine Pipette zu 2 *cc* bis zu 12 *cmm* kleiner gefunden wurde, als bei Benutzung des anderen, sich gut benetzenden Glases. Nicht zu verkennen ist, dass durch das gebotene Abstreichen an benetzter Fläche das Prüfungsverfahren dem Ablauf an der Wand wieder nahe kommt und namentlich wieder zum Schräghalten der Pipette verleitet. Dennoch wird es sich empfehlen, den freien Ablauf durch den Ablauf an der Wand zu ersetzen. Die Wiedereinführung einer Wartezeit von $^1/_4$ Minute, wie Göckel (l. c. S. 100) will, kann ich dagegen nicht befürworten. Einmal weil, wie gezeigt, durch die Wartezeit bei diesem Verfahren die Genauigkeit der Beobachtung nur unwesentlich gewinnt, sodann, weil unmittelbar nach beendetem Ablauf der Nachlauf am grössten ist und

Fig. 21.



deshalb die vorzuschreibende Zeit sehr genau innegehalten werden müsste, wozu der Chemiker kaum geneigt sein würde.

7. Es sind nun nach beiden Methoden, mit und ohne Innehaltung einer Wartezeit nochmals Versuche angestellt worden, und zwar derart, dass die Fehler der benutzten sechs Pipetten zunächst bei einer kürzeren und dann, nach Verengerung der Auslauföffnung, bei einer längeren Ablaufzeit festgestellt wurden. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen enthält die folgende Tabelle. Die Fehler sind in *cmm* angegeben und, um die Vergleichung zu erleichtern, sind diejenigen bei freiem Ablauf und der kürzeren Ablaufzeit = 0 gesetzt.

	2 *cc*		10 *cc*		25 *cc*		50 *cc*		100 *cc*		200 *cc*	
	12,1 Sek.	20 Sek.	9,5 Sek.	20,5 Sek.	13,8 Sek.	31,8 Sek.	20,6 Sek.	29 Sek.	24,0 Sek.	39 Sek.	36 Sek.	60 Sek.
Freier Ablauf	0,0	+5,0	0,0	+42,0	0,0	+64,0	0,0	+41.8	0,0	+41,0	0	+98
Abl. a. d. Wand	+2,2	+6,4	+10,2	+43,3	+11,0	+60,1	+17,1	+37,1	−2,	+44,7	+35	+96
Freier Ablauf, ¼ Min Warten	−2,2	+8,1	+18,0	+42,6	+21,9	+66,1	+57,7	+54,1	+63.3	+72,3	+118	+160
Abl. a. d. Wand, ¼ Min. Warten	+1,6	+7,4	+18,7	+43,6	+29,7	+65,1	+50,7	+46,1	+53,6	+68,3	+132	+165

Die vorstehenden Zahlen lassen zunächst wieder erkennen, dass bei längerer Ablaufzeit mehr Wasser ausfliesst, die Pipette also grösser erscheint als bei der kürzeren Zeit. Ferner ergibt der Ablauf an der Wand ohne Warten in der Mehrzahl der Fälle für den Raumgehalt der Pipette grössere Werte als der freie Ablauf ohne Warten. Die Differenzen überschreiten bei den längeren Auslaufzeiten die Ordnung der Beobachtungsfehler nicht. Wenn die Pipetten bei freiem Ablauf und Warten eben so oft grösser wie kleiner erscheinen als bei Ablauf an der Wand, so kann dies zum Teil auf Beobachtungsfehlern, zum Teil aber auch darauf beruhen, dass bei freiem Ablauf die Pipette zum Abstreichen an die Wand gebracht werden muss, während sie bei Ablauf an der Wand bereits an dieser liegt. In ersterem Falle vergeht deshalb bis zum Abstreichen etwas mehr Zeit, so dass das inzwischen nachgeflossene Wasser mit abgestrichen wird.

Sodann zeigt sich, dass die Differenzen, welche zwischen den fraglichen Methoden bei relativ kurzer Auslaufzeit auftreten, durch Verlängerung der Auslaufzeit und allgemein durch eine Wartezeit von $^1/_4$ Minute zum Verschwinden gebracht werden. Endlich ist bei den Pipetten bis 50 *cc* für die längere Auslaufzeit eine merkliche Einwirkung

der Wartezeit auf die Menge des abgeflossenen Wassers nicht zu erkennen, eine solche macht sich vielmehr erst bei den grösseren Pipetten geltend. Im Interesse der Genauigkeit wird man also den Pipetten eine nicht zu kurze Auslaufzeit geben. Die alten Bestimmungen der K. N. E. K. und diejenigen der Comm. Belg. sehen für die gebräuchlichen Grössen Zeiten zwischen 12 und 40, die amerikanischen zwischen 12 und 30 Sekunden, die neuen Bestimmungen der K. N. E. K. zwischen 12 und 60 Sekunden vor, die englischen Bestimmungen kennen sie nur, und zwar in erheblicher Länge, für Pipetten zur Milchuntersuchung. Die Lehrbücher gehen auf diese Frage nicht ein, nur Friedheim (l. c. S. 63) verlangt, anscheinend für Pipetten jeder Grösse, 40 Sekunden. Gegner einer bestimmten Auslaufzeit ist Göckel (l. c. S. 100).

8. Für die Prüfung der Büretten wird in den Lehrbüchern und Veröffentlichungen älteren und neueren Datums, soweit ich sie durchgesehen habe — Fresenius, Friedheim, Geissler, Kelbe, de Koninck, Kühling, Lunge, Medicus, Mohr-Classen, Ostwald, Sutton, Treadwell[1]), J. Wagner, Cl. Winkler — die Entleerung aneinander stossender kleiner Teilabschnitte von 1 bis 10 *cc* empfohlen und nur Dittmar[2]) sagt, es genüge »jeden 10. oder 20. Teilstrich, also etwa die Intervalle $^0/_{10}$, $^0/_{20}$, $^0/_{30}$ . . . zu kontrollieren«.

Gegen jenes Verfahren hatte ich eingewandt, dass der Einstellungsfehler von der Grösse des Intervalls nahezu unabhängig sei und deshalb infolge der Summierung der Beobachtungsfehler der grössere Raum mit geringerer Genauigkeit bestimmt werde, als bei seiner direkten Ermittelung. Ausserdem sei aber bei Einhaltung einer Wartezeit der durch Summierung gewonnene Raum von der Grösse des gewählten Einheitsintervalles abhängig, also nicht eindeutig bestimmt. Die von mir damals mitgeteilten Versuche an einer in 53 Sekunden ausfliessenden Quetschhahnbürette zu 50 *cc* mit Summierung der 5-, beziehungsweise der 10 *cc*-Abschnitte sind inzwischen durch solche mit Summierung der 2 *cc*-Abschnitte ergänzt worden. Die folgende Tafel enthält unter I die Fehler der angegebenen Intervalle bei ihrer direkten Bestimmung, unter II_{10}, II_5, II_2 diejenigen bei Summierung der aneinander stossenden 10, 5, 2 *cc*-Abschnitte. In den drei letzten Spalten sind die Differenzen:

[1]) In der neuesten Auflage nicht mehr.
[2]) Fehling's Wörterbuch 1874. Bd. I, S. 525.

direkt bestimmte minus summierte Werte aufgeführt. Die Einheit ist *cmm*; $\frac{+}{-}$ bedeutet, dass $\frac{\text{mehr}}{\text{weniger}}$ Wasser ausgeflossen ist, als die Teilung angibt.

Intervall	I	II_{10}	II_5	II_2	II_{10}—I	II_5—I	II_2—I
0 — 10	— 16	— 16	+ 1	+ 8	0	+ 17	+ 24
0 — 20	— 30	— 28	— 2	+ 14	+ 2	+ 28	+ 44
0 — 30	— 38	— 20	+ 9	+ 34	+ 18	+ 47	+ 72
0 — 40	— 61	— 29	+ 5	+ 32	+ 32	+ 66	+ 93
0 — 50	— 36	+ 4	+ 42	+ 60	+ 40	+ 78	+ 96

Man erhält somit, von der geringeren Genauigkeit des Summierungsverfahrens abgesehen, je nach dem Einheitsintervall, für die grösseren Abschnitte Werte, die erheblich, bei dem Gesamtinhalt bis zu 0,1 *cc* von einander abweichen. Es handelt sich also bei der Wahl des Prüfungsverfahrens nicht, wie gesagt worden ist, um den Gegensatz von »praktischer Erfahrung und theoretischer Erwägung«, sondern um Differenzen, die nur dann eindeutig wären, wenn das Einheitsintervall bekannt wäre. Dass im übrigen nur ein dem Gebrauche angepasstes Wägungsverfahren und nicht eine Messung in Frage kommen kann, darf ich als erwiesen betrachten. Ich will deshalb die Gründe, die gegen die Messung sprechen, nicht wiederholen. Die bei der Wägung eintretende Verdampfung der Flüssigkeit, kann nicht gegen dies Verfahren angeführt werden, denn sie tritt bei der Feststellung des Inhalts des als Normal dienenden Maſses, wie auch bei dem praktischen Gebrauche der Bürette selbst ein. Um die Grösse dieser Verdampfung festzustellen, wurde die oben erwähnte Bürette bis zur Nullmarke gefüllt, an die eine Schale einer Wage gehängt und bis zur Marke 50 in ein Wägegläschen entleert. Dann wurde das Volumen des ausgeflossenen Wassers sowohl durch Wägung des gefüllten und mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossenen Glases, wie aus dem nunmehrigen Gewichte der Bürette selbst bestimmt. Eine zweite Wägung wurde ausgeführt, nachdem der nach 20 Minuten eingetretene Nachlauf in das Glas entleert worden war. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen, zugleich mit solchen einiger früher angestellten, lasse ich hier folgen.

Auslaufzeit		Fehler in *cmm*				Verdampfung in *cmm*		
		ohne Wartezeit bei Wägung		mit 20 Min. Wartezeit bei Wägung		beim Ausfliessen des Wassers	im Glase	insgesamt
Min.	Sek.	des ausgeflossen. Wassers	des in der Bürette enthalten. Wassers	des ausgeflossen. Wassers	des in der Bürette enthalten. Wassers			
	29	— 124						
	38	— 73						
	48	— 42						
	53	— 37	— 31	+ 56	+ 68	6	6	12
1	6	— 31	— 24	+ 43	+ 52	7	2	9
1	22	+ 3						
1	33	+ 7	+ 15	+ 72	+ 84	8	4	12
2	15	+ 24	+ 33	+ 54	+ 69	9	6	15
3	0	+ 30	+ 40	+ 51	+ 66	10	5	15
4	8	+ 44	+ 56	+ 55	+ 69	12	2	14
9	44	+ 65	+ 92	—	—	27		27
29	0	+ 76	+ 113	—	—	37		37
57	0	+ 50	+ 113	—	—	63		63

Die Zahlen der ersten Spalten zeigen wieder die bekannte Abhängigkeit der Menge des ausfliessenden Wassers von der Ausflussgeschwindigkeit. Diese Menge nimmt zuerst schnell, dann langsam zu, bis sie bei etwa 25 Minuten ihr Maximum erreicht, um bei noch langsamerem Ausfluss wieder abzunehmen. Die Abnahme rührt, wie die Wägungen der Bürette zeigen, lediglich von der Verdampfung her, die das Wasser während des Ausfliessens erfährt. Diese Verdampfung, welche im vorliegenden Falle mit zunehmender Ausflusszeit von 6 *cmm* auf den zehnfachen Betrag ansteigt, darf also nicht mit derjenigen verwechselt werden, die beim Öffnen des während der Wartezeit verschlossen gehaltenen Wägegläschens eintritt. Letztere wird etwas mit der Zeit schwanken, die das Ablassen des während des Wartens nachgeflossenen Wassers bis zur Marke erfordert. Sie ist deshalb nicht systematisch und kann in Übereinstimmung mit früheren Versuchen im Mittel zu 4 *cmm* angenommen werden. Weiter zeigt sich, dass bei der 540 *mm* langen Bürette eine konstante Benetzung erst bei einer Ausflusszeit von etwa 20 Minuten eingetreten ist, und dass bei einer Auslaufzeit von 10 Minuten nach 20 Minuten Wartezeit zwar kein Nachlauf zu beobachten, die Bürette aber noch 21 *cmm* kleiner war, als bei 29 Minuten Ablaufzeit. Da die Bürette 50,158 *cc* Wasser fasst, so beträgt der dauernde Benetzungsrückstand 45 *cmm*, oder pro *qcm* Oberfläche 0,24 *cmm*.

Man darf aus diesen Versuchen nicht schliessen, dass die Methode, den Raumgehalt der Bürette durch Wägung des bis zur Marke ausgeflossenen Wassers zu bestimmen, durch Wägung des in der Bürette noch enthaltenen Wassers oder gar durch Prüfung auf Einguss ersetzt werden müsse, da ja, wie schon vorher bemerkt, auch bei ihrem praktischen Gebrauche Verdampfung nicht zu vermeiden ist.

Besonders zu beachten ist, dass die bei Büretten (und Messpipetten) ermittelten Fehler nur für eine ganz bestimmte Art der Entleerung gelten, die bei den vier Instituten bei voll geöffnetem Hahne und ununterbrochenem Ablaufe von der Nullmarke bis zur zweiten Marke erfolgt. Wird dies Verfahren beim praktischen Gebrauche nicht innegehalten, so ist es auch nicht ohne weiteres zulässig, solche Beobachtungen mit den bei der Prüfung ermittelten Fehlern zu verbessern. Will man den in der Praxis bestehenden Verhältnissen näher kommen — ob sie sich ganz erreichen lassen, mag dahin gestellt sein — so kann das entweder durch Einführung einer relativ langen Wartezeit (2 Minuten) geschehen, wie die alten Bestimmungen der K. N. E. K., sowie die belgischen und englischen sie vorsehen, oder aber dadurch, dass man den Büretten eine verhältnismäſsig lange Auslaufzeit gibt. Eine solche, nach der Länge der Teilung abgestufte und bis zu 4 Minuten zulässige, hat das B. of St. vorgeschrieben, und zwar, weil nach seinen Versuchen durch die Verlängerung der Auslauf- und die Verkürzung der Wartezeit (letztere beträgt nur 10 Sekunden), derart, dass die Summe beider Zeiten die sonst bis zur Ablesung verstreichende Gesamtzeit nicht überschreitet, die Genauigkeit merklich grösser wird als bei kürzerer Auslauf- und längerer Wartezeit. Die neuen Bestimmungen der K. N. E. K. setzen etwas kürzere Auslaufzeiten, zwischen 25 und 90 Sekunden, fest (ähnlich wie Friedheim, der 60—90 Sekunden haben will), und verlangen eine Wartezeit von einer halben Minute. Nach dem dem Internationalen Kongresse gemachten Vorschlage soll sie zwischen 35 und 120 Sekunden betragen. Göckel (l. c. 98) verwirft auch hier die Festsetzung bestimmter Auslaufzeiten und verlangt statt dessen eine Wartezeit von 5 Minuten[1]), die beim praktischen Gebrauche von Be-

[1]) Göckel (l. c S. 95) spricht davon, „dass die Amerikaner in Übereinstimmung mit meinen (G's.) Behauptungen für eine möglichst lange Wartezeit (10 Minuten) eingetreten sind“. Welche Amerikaner er meint, ist nicht zu ersehen. Die berufenste amerikanische Instanz, das B. of St. hat, wie oben angegeben, 10 Sekunden festgesetzt, das heisst die Zeit, die etwa zur Vornahme der Ablesung erforderlich ist.

endigung der Titrierung rechnen soll. J. Wagner andererseits erklärt kategorisch: »der Chemiker kann keine Wartezeit brauchen«. Göckel steht demnach mit seiner Forderung einer so erheblichen Wartezeit allein. Ich will aber auch noch betonen, dass durch Verlängerung der Auslaufzeit grössere Veränderungen der ausfliessenden Mengen hervorgebracht werden als durch schnelleren Abfluss mit nachfolgendem längeren Warten. So fand Schoorl[1]), dass von etwa $^n/_1$ Schwefelsäure aus einer Bürette austraten:

bei einer Ausflusszeit von 1 Minute 50,000 *g*
« « « « 2 Minuten 50,123 «
« « « « 5 « 50,164 «

Dagegen bei einer Ausflusszeit von 1 Minute nach 5 Minuten Warten 50,100 *g*.

Wir selbst haben an einer Bürette zu 50 *cc* folgende Beobachtungen bei Ausfluss von Wasser gemacht:

	Auslaufzeit 49 Sekunden		Auslaufzeit 118 Sekunden	
	ohne Warten	nach 5 Min. Warten	ohne Warten	nach 5 Min. Warten
Intervall $^0/_{10}$	10,000	10,025	10,007	10,026
Intervall $^0/_{50}$	50,000	50,028	50,047	50,052

Hiernach könnte eine längere Wartezeit nur für kleinere Intervalle in Frage kommen.

Die dem Internationalen Kongress unterbreitete Vorschrift einer bestimmten Länge des Kautschukschlauches bei Quetschhahnbüretten findet Göckel (S. 96) »recht misslich«. Diese Bestimmung trägt aber der Ausweitung Rechnung, die der Schlauch unter dem Drucke der Flüssigkeitssäule erfährt. Der ursprüngliche Betrag der Ausweitung geht zwar in die Justierung der Bürette ein, die Änderungen aber, die er infolge Nachlassens der Elastizität des Schlauches erfährt, haben auch eine Änderung der Menge der austretenden Flüssigkeit zur Folge. Ich habe hierauf schon früher hingewiesen (Ch. Z. 1904). Wie erheblich aber die durch diesen Umstand bewirkten Modifikationen werden können, zeigte sich bei einer 50 *cc*-Bürette, die nach längerem Gebrauch zur Nachprüfung gelangte. Bei Benutzung des an der Bürette befind-

[1]) Over inrichting en ijking der apparaten voor de maatanalyse. Pharm. Weekblad 1904, Nr. 17 (Separatabdruck, S. 13).

lichen, zugleich langen und sehr nachgiebig gewordenen Schlauches erwies sich der Abschnitt $^0/_{25}$ um 26 *cmm*, der Abschnitt $^0/_{50}$ um 42 *cmm* grösser als bei Anwendung kürzeren und starkwandigen Schlauches. Man muss also dickwandigen und nicht zu langen Schlauch wählen — am besten schliesst man sich in dieser Beziehung der Vorschrift des B. of. St. an, nach der die Mündung der Ablaufspitze 6 *cm* unterhalb der Schlauchtülle liegen soll — ihn, sobald seine Elastizität nachgelassen hat, durch neuen gleicher Art und Länge ersetzen und den Quetschhahn verhältnismäſsig dicht unter die Schlauchtülle klemmen.

9. Schliesslich möchte ich noch eines Umstandes gedenken, der nicht ohne Interesse, wenn auch nur von geringer praktischer Bedeutung ist. Das Volumen der in einem Geräte enthaltenen, wie der aus ihm ausgetretenen Flüssigkeit wird aus deren Temperatur und Gewicht bestimmt. Es wird also angenommen, dass die Menge des Wassers lediglich von diesen beiden Grössen abhängt. Dies trifft aber, bis auf zu vernachlässigende Grössen, zum Beispiel die Abhängigkeit des Meniskus von der Temperatur, die Wirkung der Kompressibilität des Wassers, nur für Geräte auf Einguss zu. Denn da die innere Reibung des Wassers mit steigender Temperatur abnimmt, so muss bei Geräten auf Ausguss der Benetzungsrückstand mit steigender Temperatur geringer, die Menge des ausfliessenden Wassers also grösser werden. Um diese Abhängigkeit nachzuweisen, wurden mit einer Pipette zu 100 *cc* und einer zu 10 *cc*, sowie einer Bürette zu 50 *cc*, Versuche angestellt. Bei den Pipetten wurde der Raumgehalt sowohl des in ihnen bis zur Marke enthaltenen, wie des bei den verschiedenen Temperaturen ausgeflossenen Wassers, und ausserdem der Benetzungsrückstand selbst durch Wägung ermittelt. Jeder Versuch bestand also aus drei Wägungen. Dabei wurde, um eine möglichst sichere Temperaturbestimmung zu haben, das ganze Zimmer auf die betreffende Temperatur gebracht. Die Versuche haben die in der folgenden Tafel aufgeführten Ergebnisse gehabt.

Pipette 10 *cc* Auslaufzeit 20 Sekunden				Pipette 100 *cc* Auslaufzeit 39 Sekunden				Bürette 50 *cc* Auslaufzeit 52,5 Sekunden			
t ° C.	V_t Pipette	V_t Wasser	Benetzung	t ° C.	V_t Pipette	V_t Wasser	Benetzung	t ° C.	V_t Bürette	V_t Wasser	Benetzung
4,3		10,226	0,067	5,5		100,354	0,260	5,3		49,925	0,233
11,5	10,293	,226	67	10,8	100,614	,390	,224	12,6	50,158	,953	,205
21,3		,232	61	20,6		,398	,216	21,5		,967	,191
29,9		,231	62	30,6		,417	,197	29,8		,967	,191

Die Differenzen zwischen den extremen Temperaturen steigen bei der Pipette zu 100 *cc* auf 63 *cmm*, erreichen also die für eichfähige Pipetten gleicher Grösse vorgeschriebene Fehlergrenze. Kontrollversuche mit derselben Pipette bei 4,9°, 19,6° und 30,2°, jedoch für eine Auslaufzeit von 24 Sekunden, haben als Benetzungsrückstand 280, beziehungsweise 247 und 210 *cmm* ergeben, dieser ist also gegen den bei einer Auslaufzeit von 39 Sekunden, 16. beziehungsweise 30 und 12 *cmm*, im Mittel also 19 *cmm* kleiner. Hiermit übereinstimmend wurde die bei 20,2° abgeflossene Menge Wasser um 24 *cmm* kleiner gefunden als bei der längeren Auslaufzeit.

Streng genommen dürfte also die Ermittelung des Raumgehalts der Geräte auf Ausguss nicht lediglich mit Hilfe der von mir a. a. O. veröffentlichten Tafeln 1 und 2 ausgeführt werden, wie es für Geräte auf Einguss zulässig und ausreichend ist, da deren Anwendung voraussetzt, dass das Volumen des in einem Geräte enthaltenen oder aus ihm ausgeflossenen Wassers bei allen Temperaturen (unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases) gleich sei. Es müsste deshalb eine bestimmte Prüfungstemperatur festgesetzt werden, wenn nicht für die praktisch in Frage kommenden Temperaturen, also etwa 17° — 24°, die Abweichungen so gering wären, dass sie vernachlässigt werden können.

Maſsanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten.

Von

Dr. J. G. C. Vriens.

Zur Untersuchung einer gewissen Art von Düngemitteln, die Stickstoff nur in Form von Salpeter oder salpetriger Säure enthalten, oder ausserdem noch Ammoniak (dieses wurde dann bestimmt durch Destillation mit gebrannter Magnesia) habe ich die Methoden von Schlösing, Ulsch und van Deventer[1]) benutzt.

Da aber jede dieser Methoden sehr umständlich ist, habe ich versucht eine Methode zu finden, um dies vermeiden zu können.

Dies ist mir, meiner Meinung nach, gelungen und ich habe eine Titriermethode gefunden, mit der man in kurzer Zeit ganz genaue

---

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie **31**, 55 (1899).

Resultate bekommen kann, wenn man nur eine regelmäſsige Arbeitsweise befolgt, die ich im folgenden beschreiben will.

Das Prinzip, auf dem diese Methode beruht, ist folgendes: Ein Ferrosalz kann durch Kochen mit einer hinlänglichen Menge eines Nitrats und starker Schwefelsäure vollständig zu einem Ferrisalz oxydiert werden; fügt man nachher eine Ferridcyankaliumlösung zu, so tritt Braun- oder Blaufärbung ein, je nachdem das Ferrosalz vollkommen oder nur zum Teil oxydiert ist. Der Indikator ist sehr scharf.

Die Ausführung der Analyse geschieht in folgender Weise: Von der zu prüfenden Substanz wird eine abgewogene Menge (bei Chilisalpeter 5 *g*, bei Kalisalpeter, Ammoniumnitrat u. s. w. ein entsprechendes Quantum) auf ein Liter gelöst; von dieser — nötigenfalls filtrierten — Lösung nimmt man zu jeder Probe 10 *cc*. Man bringt diese in ein Kölbchen von 200 *cc*, setzt ungefähr 10 *cc* starke Schwefelsäure hinzu und (aus einer Bürette) eine bekannte Menge einer Lösung von Mohrschem Salz. Jetzt kocht man tüchtig zwei Minuten auf der freien Flamme unter fortwährendem Schütteln. Fügt man alsdann 1 *cc* Ferridcyankaliumlösung zu, so tritt Braun- oder Blaufärbung ein.

Da es indessen bisweilen vorkommt, dass die braune Farbe nach kurzer Zeit in eine blaugrüne übergeht, so dass man sich einer Unsicherheit über erhaltene Resultate nicht erwehren kann, so nehme man sich zur Regel, nur diejenige Farbe für die richtige zu halten, die man nach einer halben Minute bekommt.

Zur ersten Probe verwendet man einen Überschuss der Lösung von Mohr'schem Salz, da wird die Endreaktion blau; nachher zu einer zweiten Probe so viel weniger, dass sie braun wird, und dann zieht man die Grenzen immer enger. Jedesmal soll man einen neuen Versuch machen. In ganz gleicher Weise behandelt man eine Lösung, die eine bestimmte Menge reines Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrat enthält. Aus den verbrauchten Mengen der Lösung des Mohr'schen Salzes findet man dann mittels einer einfachen Berechnung den Stickstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz.

Man braucht die folgenden Reagenzien:

1. Eine Lösung von Mohr'schem Salz, 25 *g* in 1 *l* enthaltend; frisch zu halten durch Hinzufügung von etwas Schwefelsäure.
2. Eine Lösung. 5 *g* reines Natriumnitrat in einem Liter enthaltend (oder eine entsprechende Menge Kalium- oder Ammoniumnitrat).

3. Eine 0,1-prozentige Lösung von Ferridcyankalium.
4. Konzentrierte Schwefelsäure.

Eine einzige Lösung mit bestimmtem Gehalt wird genügen (zum Beispiel von $NaNO_3$) und man kann bei Analysierung von Kalium- und anderen Nitraten ihr dem Natriumnitrat entsprechendes Quantum mit dazu rechnen. Die Lösung des Mohr'schen Salzes soll von Zeit zu Zeit neu auf die Salpeterlösung gestellt werden. Die Ergebnisse meiner Versuche sind in nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 1.

10 *cc* $NaNO_3$-Standardlösung	+	28 *cc*	Mohr'sche	Salzlösung	blau
10 « « «	+	27 «	«	«	braun
10 « « «	+	27,6 *cc*	«	«	blaugrün
10 « « «	+	27,4 «	«	«	braun

Resultat: 10 *cc* $NaNO_3$-Lösung = 27,5 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Tabelle 2.

Chilisalpeterlösung (von Dr. Krantz in Bonn)		Mohr'sche Salzlösung in *cc*	Farbe
10	+	27	blau
10	+	26	braun
10	+	26,6	blaugrün
10	+	26,4	braun

Resultat: 10 *cc* Chilisalpeterlösung = 26.5 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Der Chilisalpeter hatte also einen Stickstoffgehalt von

$$\frac{26,5}{27,5} \times 16,45 = 15,85\ \%.$$

Eine ganz neue Lösung von dem gleichen Salpeter verbrauchte von derselben Mohr'schen Salzlösung wieder 26,5 *cc*, also wieder dasselbe Resultat, 15,85 % N.

Tabelle 3.

Lösung I (3 *g* reines $NaNO_3$ und 2 *g* reines K_2SO_4 in 1 *l*).

10 *cc* $NaNO_3$-Standardlösung = 27,17 *cc* Mohr'sche Salzlösung (neue Auflösung).

Lösung I in *cc*		Mohr'sche Salzlösung in *cc*	Farbe
10	+	17	blau
10	+	16	braun
10	+	16,4	blaugrün
10	+	16,2	braun

Resultat: 10 *cc* Lösung I = 16,3 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Die $NaNO_3$-K_2SO_4-Mischung hatte also einen Stickstoffgehalt von $\frac{16,3}{27,12} \times 16,45 = 9,89\,\%$ (9,87 % berechnet).

Tabelle 4.

Lösung II (4 *g* reines $NaNO_3$ und 1 *g* reines $(NH_4)_2SO_4$ in 1 *l*).

Lösung II in *cc*		Mohr'sche Salzlösung in *cc*	Farbe
10	+	22	blau
10	+	21	braun
10	+	21,5	braun
10	+	21,75	blau

Resultat: 10 *cc* Lösung II = 21,62 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Die $NaNO_3$-$(NH_4)_2SO_4$-Mischung hatte also einen Stickstoffgehalt von $\frac{21,62}{27,12} \times 16,45 = 13,11\,\%$ (13,16 % berechnet).

Tabelle 5.

Lösung III (2,5 *g* reines $NaNO_3$ und 2,5 *g* $Na_2C_2O_4$ in 1 *l*).

10 *cc* $NaNO_3$-Standardlösung = 27,85 *cc* Mohr'sche Salzlösung (neue Lösung).

Lösung III in *cc*		Mohr'sche Salzlösung in *cc*	Farbe
10	+	15	blau
10	+	14	braun
10	+	14,4	blau
10	+	14,2	blau
10	+	14,1	blaugrün

Resultat: 10 *cc* Lösung III = 14,05 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Die $NaNO_3$-$Na_2C_2O_4$-Mischung hatte also einen Stickstoffgehalt von $\frac{14,05}{27,85} \times 16,45 = 8,30\,\%$ (8,22 % berechnet).

Tabelle 6.

Lösung IV (2,5 *g* $NaNO_3$ und $2{,}5 \times \frac{80{,}11}{85{,}09} = 2{,}353\,g$ NH_4NO_3 in 1 *l*).

10 *cc* $NaNO_3$-Standardlösung = 27,12 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Lösung IV in *cc*		Mohr'sche Salzlösung in *cc*	Farbe
10	+	28	blau
10	+	27	braun
10	+	27,5	blau
10	+	27,2	blau

Resultat: 10 *cc* Lösung IV = 27,1 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Die $NaNO_3$-NH_4NO_3-Mischung hatte also einen Stickstoffgehalt von $\frac{27{,}1}{27{,}12} \times 16{,}45 = 16{,}44\,\%$ (16,45 % berechnet).

Tabelle 7.

Lösung V ($5 \times \frac{101{,}19}{85{,}09} = 5{,}946\,g$ KNO_3 in 1 *l*).

Lösung V in *cc*		Mohr'sche Salzlösung in *cc*	Farbe
10	+	28	blau
10	+	27	braun
10	+	27,4	blau
10	+	27,2	blau

Resultat: 10 *cc* Lösung V = 27,1 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Die dem Natronsalpeter entsprechende Menge Kalisalpeter hatte also einen Stickstoffgehalt von $\frac{27{,}1}{27{,}12} \times 16{,}45 = 16{,}44\,\%$ (16,45 % ber.).

Tabelle 8.

Lösung VI (5 *g* Chilisalpeter von Dr. Krantz in Bonn).

Methode		% Stickstoff	
Schlösing	a)	15,91	
«	b)	15,95	
Ulsch	a)	15,70	
«	b)	15,77	
Vriens	a)	15,85	Siehe Tabelle 2.
«	b)	15,85	

Aus den in den Tabellen zusammengestellten Resultaten geht hervor, dass das Hinzufügen eines hohen Prozentsatzes an Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Natriumoxalat nicht störend wirkt; weiter, dass es gleichgültig ist, ob man Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrat als Standardflüssigkeit nimmt; endlich, dass man eines der Nitrate durch eine äquivalente Menge eines anderen ersetzen kann, und dennoch ein ähnliches Resultat bekommt.

Die eben geschilderten Resultate hatte man im Voraus erwarten können; aber sie sollten doch auch durch Versuche experimentell bewiesen werden.

Tabelle 8 zeigt, dass die Anwendung dieser Methode zu Resultaten geführt hat, die genau übereinstimmen mit den Methoden von Schlösing und Ulsch. Die mit der van Deventer'schen Methode erhaltenen Resultate waren so unsicher, dass ich diese vernachlässigen zu können glaubte. Weiter habe ich versucht, als Indikator statt Ferridcyankalium die bekannte Braunfärbung von Ferrosalzen durch Stickstoffoxyd zu benutzen, mit der, seiner oben erwähnten Mitteilung[1]) nach, van Deventer bei seiner Methode mit der Trichterbürette befriedigende Resultate erhalten hat. Aber ich sah mich genötigt damit aufzuhören, weil es nicht immer möglich war, einwandfreie Resultate zu erhalten. Am besten gelang der Versuch mit diesem Indikator auf folgende Weise.

In einem Kolben wurden 20 *cc* $NaNO_3$-Standardlösung (5 *g* in 1 *l*) mit 15 *cc* konzentrierter Schwefelsäure und einer mit der Bürette abgemessenen Menge der Lösung des Mohr'schen Salzes (50 *g* in 1 *l*) gerade 5 Minuten auf einem Drahtnetz gekocht, tüchtig geschüttelt und dann eine überschüssige Menge einer gesättigten Mohr'schen Salzlösung auf einmal hinzugegeben. Ein gelindes Umschütteln des Kolbens ruft dann eine Braunfärbung hervor, falls durch die zuerst hinzugefügte Menge Mohr-schen Salzes noch nicht das ganze Nitrat zerlegt war. Falls das ganze Nitrat zerlegt war, zeigte sich keine braune Farbe, sondern die ganze Flüssigkeit blieb gelb. Einen gleichen Versuch habe ich mit einer Lösung des zu untersuchenden Chilisalpeters ausgeführt. Da fand ich:

---

[1]) l. c.

$NaNO_3$-Standardlösung in *cc*		Mohr's Salzlösung in *cc*	Farbe
20	+	18,5	dunkelbraun
20	+	19	braun
20	+	19,5	lichtbraun
20	+	20	nicht braun

Resultat: 20 *cc* $NaNO_3$-Standardlösung = 19,25 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Chilisalpeterlösung in *cc*		Mohr's Salzlösung in *cc*	Farbe
20	+	18	braun
20	+	19	nichtbraun
20	+	18,5	lichtbraun

Resultat: 20 *cc* Chilisalpeterlösung = 18,75 *cc* Mohr'sche Salzlösung.

Der Chilisalpeter enthält also $\frac{18{,}75}{19{,}75} \times 16{,}45 = 15{,}62\,\%$ Stickstoff.

Freilich ist dieses Resultat nicht sehr verschieden von den in Tabelle 8 für den gleichen Chilisalpeter erhaltenen Resultaten; dennoch sind die mit diesem Indikator (Braunfärbung von Ferrosalz durch NO) gewonnenen Resultate nicht immer zuverlässig. Ich habe mich hiervon in einer ganzen Reihe von Versuchen überzeugt, indem ich die verschiedensten Variationen in Bezug auf Erhitzungszeit, Konzentration der Lösungen u. s. w. machte.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, Herrn Pennington de Jongh meinen Dank abzustatten, welcher eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt hat, um die Genauigkeit meiner Methode zu prüfen, zum Teil auch durch Vergleichung mit den anderen Methoden.

Abedan (O. K. von Sumatra), Deli-Versuchsstation.
September 1906.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Literatur. Dass die Anschauungen der modernen Chemie über die Analyse sich auch in Frankreich eingebürgert haben, zeigt ein Buch von M. G. Chesneau[1]): »Theoretische Grundlagen für die Methoden der Mineralanalyse«. Schon der Titel weist auf den Einfluss hin, den Ostwald's »Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie[2])« auf den Verfasser ausgeübt haben. Die Einwirkung der Ostwald'schen Schule tritt uns auch in dem Buche selbst entgegen, wenn Chesneau auch auf anderer Grundlage fusst. Das Buch ist aus einer Reihe von Vorlesungen entstanden, die der Verfasser im Jahre 1904/05 am Collège de France gehalten hat; es wird wohl auch in Deutschland manchen Leser finden.

Ein physikalisch-chemisches Übungsbuch für Anfänger hat W. A. Roth[3]) verfasst. Die »Physikalisch-chemischen Übungen« schliessen sich an den Gang des kleinen Praktikums an, das Nernst in Göttingen und dann in Berlin abhielt, und das der Verfasser in Berlin mit geleitet hat.

Der vorliegende Leitfaden will keineswegs die trefflichen Bücher von Kohlrausch, Wiedemann-Ebert und Ostwald-Luther zu ersetzen versuchen, er will vornehmlich dem jungen Studenten im Praktikum selbst die nötige Anleitung geben.

Jeder, der in seiner Studienzeit ein physikalisch-chemisches Praktikum mitgemacht hat, oder wer Anfänger auf diesem Gebiet zu unterweisen hat, wird die Notwendigkeit eines solchen kurzen Leitfadens zugestehen.

---

[1]) Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondées sur les réactions chimiques. Par M. G. Chesneau. Paris 1906. H. Dunnot et E. Pinat éditeurs.

[2]) Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, 4. Auflage 1904.

[3]) Physikalisch-chemische Übungen Hamburg und Leipzig 1907. Verlag von Leopold Voss.

Beiden Teilen, Studierenden und Lehrenden wird daher das kleine Buch sehr willkommen sein. Die Auswahl des Stoffes ist geschickt, das Buch ist sehr instruktiv und klar geschrieben.

Von der bekannten Sammlung von Monographien über angewandte Elektrochemie [1]) sind wieder einige Bände erschienen. Die elektrochemischen deutschen Reichspatente sind von P. Ferchland und P. Rehländer bearbeitet worden; Auszüge aus den Patentschriften elektrochemischen Inhalts sind hier in übersichtlicher Anordnung zusammengestellt und mit Hinweisen versehen worden.

Allgemeineres Interesse beansprucht der umfangreiche Band, in dem J. Ephraim das deutsche Patentrecht für Chemiker behandelt. Der Verfasser ist als Patentanwalt in Berlin tätig; das Buch, das aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben ist, wird gar manchem Chemiker ein Ratgeber sein.

Ein weiterer Band, der B. Neumann zum Verfasser hat, behandelt die Elektrometallurgie des Eisens. In M. Schlötter's Arbeit »Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod« ist, wenn auch nur kurz, auf die Analyse des Rohbroms und Rohjods Rücksicht genommen worden.

Fast unentbehrlich für jeden Chemiker, der sich mit der Untersuchung von Mineralquellen beschäftigt, ist das soeben erschienene Deutsche Bäderbuch [2]). Unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes von einer Reihe namhafter Fachgelehrter bearbeitet, gibt dieses in seiner Art einzig dastehende balneologische Werk eine Schilderung der Mineralquellen Deutschlands in rein wissenschaftlicher Form. In einer Reihe von Abhandlungen wird die Bedeutung der Mineralquellen vom Standpunkte der Geologie, Chemie, Quellentechnik, Pharmakologie, klinischen Medizin, Klimatologie und Volkswirtschaftslehre dargelegt. Der spezielle Teil behandelt die Mineralquellen, Seebäder und Luftkurorte.

Der chemische Teil beginnt mit einer Abhandlung von Th. Paul »Allgemeines über die Chemie der Mineralwässer«, an die sich ein Anhang »Über Radioaktivität« von F. Himstedt anschliesst. »Die besonderen Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse« und eine »Einteilung der Mineralwässer« haben E. Hintz

---

[1]) Halle a. S., 1906 und 1907, Verlag von Wilhelm Knapp.

[2]) Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Leipzig 1907. Verlag von J. J. Weber.

und L. Grünhut festgelegt. Dieselben Autoren haben auch die chemischen Analysen im speziellen Teil bearbeitet.

Bei der Darstellung der Analysen wurde der modernen Theorie der Lösungen Rechnung getragen; alle Bestandteile, die einer praktisch in Betracht kommenden elektrolytischen Dissoziation fähig sind, werden als Ionen, alle übrigen als Molekel aufgeführt. Neben diesen »Ionentabellen« sind die »Salztabellen« beibehalten worden, um den Übergang der bisherigen Ausdrucksweise zu der neuen zu erleichtern.

Die gewählte Art der Darstellung bedingte eine umfassende Neuberechnung von weit über 600 Analysen; wenn irgend möglich wurden zur Umrechnung die Originalzahlen herangezogen. Liessen sich diese nicht beschaffen, so mussten naturgemäss die vorhandenen Salztabellen benutzt werden. Ausser dem Hinweis, ob die Berechnung aus den Originalzahlen erfolgte oder nicht, findet sich auch eine fast vollständige Literatur der vorhandenen älteren Analysen. Diese sind durch die Neuberechnung in eine den theoretischen Anforderungen der Gegenwart entsprechende, direkt vergleichbare Form gebracht worden. Bei der Darstellung der Analysen von Sintern, Mooren und Badeschlämmen sind im wesentlichen die Grundsätze befolgt worden, die W. Fresenius[1]) als Referent der Internationalen Analysenkommission dem 5. Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Berlin vorgelegt hat, und die dort auch in ihren wesentlichen Punkten zur Annahme gelangten.

Hoffentlich findet die neue Form der Analysendarstellung bald allgemeine Aufnahme; die Notwendigkeit, in den Publikationen die direkten Wägungszahlen mitzuteilen, ist bei der Umrechnung immer wieder hervorgetreten.

Einen bequemen und übersichtlichen Vergleich verschiedener Mineralquellen untereinander ermöglichen die graphischen Darstellungen, die, von E. Hintz und L. Grünhut gezeichnet, dem Werke beigegeben sind. Bei einiger Übung in der Benutzung derselben kann man mit einem Blick zwei Quellen mit einander vergleichen, ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Klasse erkennen. Die Tafeln stellen also eine willkommene Ergänzung der Ionentabellen dar. Eine eingehende Anleitung zur Benutzung der Tafeln findet sich in dem Abschnitt über die Darstellung der Analysenergebnisse.

---

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 32.

Beiden Teilen, Studierenden und Lehrenden wird daher das kleine Buch sehr willkommen sein. Die Auswahl des Stoffes ist geschickt, das Buch ist sehr instruktiv und klar geschrieben.

Von der bekannten Sammlung von Monographien über angewandte Elektrochemie [1]) sind wieder einige Bände erschienen. Die elektrochemischen deutschen Reichspatente sind von P. Ferchland und P. Rehländer bearbeitet worden; Auszüge aus den Patentschriften elektrochemischen Inhalts sind hier in übersichtlicher Anordnung zusammengestellt und mit Hinweisen versehen worden.

Allgemeineres Interesse beansprucht der umfangreiche Band, in dem J. Ephraim das deutsche Patentrecht für Chemiker behandelt. Der Verfasser ist als Patentanwalt in Berlin tätig; das Buch, das aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben ist, wird gar manchem Chemiker ein Ratgeber sein.

Ein weiterer Band, der B. Neumann zum Verfasser hat, behandelt die Elektrometallurgie des Eisens. In M. Schlötter's Arbeit »Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod« ist, wenn auch nur kurz, auf die Analyse des Rohbroms und Rohjods Rücksicht genommen worden.

Fast unentbehrlich für jeden Chemiker, der sich mit der Untersuchung von Mineralquellen beschäftigt, ist das soeben erschienene Deutsche Bäderbuch [2]). Unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes von einer Reihe namhafter Fachgelehrter bearbeitet, gibt dieses in seiner Art einzig dastehende balneologische Werk eine Schilderung der Mineralquellen Deutschlands in rein wissenschaftlicher Form. In einer Reihe von Abhandlungen wird die Bedeutung der Mineralquellen vom Standpunkte der Geologie, Chemie, Quellentechnik, Pharmakologie, klinischen Medizin, Klimatologie und Volkswirtschaftslehre dargelegt. Der spezielle Teil behandelt die Mineralquellen, Seebäder und Luftkurorte.

Der chemische Teil beginnt mit einer Abhandlung von Th. Paul »Allgemeines über die Chemie der Mineralwässer«, an die sich ein Anhang »Über Radioaktivität« von F. Himstedt anschliesst. »Die besonderen Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse« und eine »Einteilung der Mineralwässer« haben E. Hintz

---

[1]) Halle a. S., 1906 und 1907, Verlag von Wilhelm Knapp.

[2]) Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Leipzig 1907. Verlag von J. J. Weber.

und L. Grünhut festgelegt. Dieselben Autoren haben auch die chemischen Analysen im speziellen Teil bearbeitet.

Bei der Darstellung der Analysen wurde der modernen Theorie der Lösungen Rechnung getragen; alle Bestandteile, die einer praktisch in Betracht kommenden elektrolytischen Dissoziation fähig sind, werden als Ionen, alle übrigen als Molekel aufgeführt. Neben diesen »Ionentabellen« sind die »Salztabellen« beibehalten worden, um den Übergang der bisherigen Ausdrucksweise zu der neuen zu erleichtern.

Die gewählte Art der Darstellung bedingte eine umfassende Neuberechnung von weit über 600 Analysen; wenn irgend möglich wurden zur Umrechnung die Originalzahlen herangezogen. Liessen sich diese nicht beschaffen, so mussten naturgemäss die vorhandenen Salztabellen benutzt werden. Ausser dem Hinweis, ob die Berechnung aus den Originalzahlen erfolgte oder nicht, findet sich auch eine fast vollständige Literatur der vorhandenen älteren Analysen. Diese sind durch die Neuberechnung in eine den theoretischen Anforderungen der Gegenwart entsprechende, direkt vergleichbare Form gebracht worden. Bei der Darstellung der Analysen von Sintern, Mooren und Badeschlämmen sind im wesentlichen die Grundsätze befolgt worden, die W. Fresenius[1]) als Referent der Internationalen Analysenkommission dem 5. Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Berlin vorgelegt hat, und die dort auch in ihren wesentlichen Punkten zur Annahme gelangten.

Hoffentlich findet die neue Form der Analysendarstellung bald allgemeine Aufnahme; die Notwendigkeit, in den Publikationen die direkten Wägungszahlen mitzuteilen, ist bei der Umrechnung immer wieder hervorgetreten.

Einen bequemen und übersichtlichen Vergleich verschiedener Mineralquellen untereinander ermöglichen die graphischen Darstellungen, die, von E. Hintz und L. Grünhut gezeichnet, dem Werke beigegeben sind. Bei einiger Übung in der Benutzung derselben kann man mit einem Blick zwei Quellen mit einander vergleichen, ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Klasse erkennen. Die Tafeln stellen also eine willkommene Ergänzung der Ionentabellen dar. Eine eingehende Anleitung zur Benutzung der Tafeln findet sich in dem Abschnitt über die Darstellung der Analysenergebnisse.

---

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 32.

Bei der Fülle analytischen Materials, der sorgfältigen Bearbeitung und der mustergültigen Ausstattung des Werkes ist der Preis (Mk. 15) ein niedriger.

Die desmotropen Formen des Azetessigesters bei tiefen Temperaturen hat H. Stobbe[1]) zu bestimmen versucht. Da nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts jede flüssige, tautomere Substanz ein homogenes Gemisch zweier desmotroper Formen vorstellt, muss man den Azetessigester als ein Gemisch zweier Ester ansehen, von denen dem einen die Ketoformel, dem anderen die Enolformel zukommt. Ketoester und Enolester lagern sich gegenseitig um.

Die Herstellung des schliesslichen Gleichgewichts ist abhängig von der Temperatur und bei Anwendung eines Lösungsmittels von der Natur desselben und von der Konzentration der Lösung. Da die grosse Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Formen ihre quantitative Bestimmung vereitelt, suchte Stobbe diese herabzusetzen. Er studierte zunächst die Einwirkung verschiedener homologer Alkohole und bestimmte die hierbei erfolgende Enolisierung des Ketoesters mit Hilfe der Eisenchloridreaktion. Dieser kommt nur dann ein diagnostischer Wert zu, wenn die Isomerisierungsgeschwindigkeit der desmotropen Formen klein ist; nur dann lässt sich der zeitliche Verlauf der Enolbildung aus Ketoester sowohl als auch der Ketobildung aus Enolester kolorimetrisch ermitteln.

Eine wesentliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird nun durch die Temperaturerniedrigung bewirkt; auch im vorliegenden Fall.

Bei einer Temperatur von — 64 bis — 78° wurde die Einwirkung des Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Amylalkohols auf Azetessigester untersucht.

Zur Beantwortung der Fragen, wie schnell sich die Umlagerung des Ketoesters in der alkoholischen Lösung bei der niedrigen Temperatur vollzieht, und ob ein zeitlicher Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Alkohole auf Azetessigester besteht, wurden stets zwei Parallelversuche mit demselben Alkohol bei gleicher Konzentration der Reagenzien und bei gleicher Temperatur ausgeführt. Einerseits liess Stobbe auf eine Esterprobe den Alkohol bei tiefer Temperatur einwirken und wies in einem bestimmten Augenblick das vorhandene Enol mit Eisenchlorid nach, andererseits untersuchte er eine zweite, gleich grosse Esterprobe ohne vorherige Einwirkung des Alkohols zur gleichen Zeit

[1]) Annalen d. Chemie **352**, 132.

und unter den nämlichen Bedingungen. Ein Vergleich der erzielten Resultate brachte die Beantwortung der oben gestellten Fragen.

Zur Ausführung der Versuche diente über Kaliumkarbonat entsäuerter und getrockneter Azetessigester, der kurz vorher mehrmals im Vakuum destilliert worden war. Die Alkohole wurden mehrere Wochen über Baryumoxyd getrocknet und dann unter Abschluss von Feuchtigkeit destilliert. Die ätherische Eisenchloridlösung, die zur Anwendung gelangte, war zehnprozentig; zu ihrer Herstellung wurde absoluter Äther verwendet.

Zwei gleich grosse Reagensgläser, von denen das eine 5 *cc* einer soeben bereiteten alkoholischen Lösung des Esters (= 1 Millimol Ester), das andere 5 *cc* reinen Alkohol, versetzt mit der ätherischen Eisenchloridlösung (= 1 Millimol $FeCl_3$), enthielt, wurden in Weinhold-schen Gefässen, die mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und viel Äther beschickt waren, 20 Minuten lang gekühlt. Dann wurde gleichzeitig von dem Autor und dessen Mitarbeiter E. Müller tropfenweise in demselben Moment und in gleicher Zeit in das erste Reagensglas ätherische Eisenchloridlösung (= 1 Millimol $FeCl_3$) und in das zweite ein Millimol Ester gegeben Die Zeiten wurden bei jedem Versuch von einem weiteren Mitarbeiter mit Hilfe zweier Chronoskope gemessen. Die Gläser wurden dann zur Mischung des Inhalts gleichmäſsig geschüttelt. Beide Lösungen waren zuerst hellgelb; das violette Eisenenolat hatte sich noch nicht gebildet. Allmählich ging die Farbe in hellbraun und dann deutlich in rötlich über. Der letztere charakteristische Farbenumschlag lässt sich genau bestimmen. Er diente als Kennzeichen für das Vorhandensein einer gleich grossen Menge des farbigen Enolsalzes

Der genau messbare, zeitliche Unterschied des Eintretens dieser Reaktion bei den beiden sonst gleich behandelten Proben ist ein Maſs für die Enolisierung des Esters durch den Alkohol während der 20 Minuten, die der eigentlichen Reaktion voraus gingen. Stobbe bezeichnet diese Zeit sehr treffend als Reaktionsvorsprung.

Die Resultate der Untersuchung sind kurz folgende:

Der Verlauf der Reaktion ist bei der tiefen Temperatur ein langsamer; der Amylalkohol zeigt dabei die grösste Wirkung. Diese wächst mit steigendem Molekulargewicht. In derselben Reihenfolge, wie ihre tautomerisierende Wirkung wächst, nimmt das Dissoziationsvermögen der Alkohole ab.

Mit den von J. Traube[1]) auf rein physikalischem Wege erhaltenen Resultaten stimmen die so auf chemischem Wege gefundenen Ergebnisse Stobbe's überein. Aus den Änderungen des molekularen Lösungsvermögens von in Methyl-, respektive Äthylalkohol gelöstem Azetessigester zieht Traube den Schluss, dass sich in diesen Lösungsmitteln mehr Enol bildet als im freien Ester vorhanden ist. Brühl[2]) dagegen schliesst aus dem Ergebnis optischer Analysen, dass die Zusammensetzung des Azetessigesters dieselbe sei in reinem und in gelöstem Zustande bei Verwendung von Chloroform, Wasser und Methylalkohol als Lösungsmittel, also die reine Ketoform darstellt.

Vielleicht gelingt es den von Stobbe in Aussicht gestellten weiteren Untersuchungen diesen Widerspruch aufzuklären.

Zur Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege bei sehr niedriger Temperatur haben H. Stobbe und E. Müller[3]) als Lösungsmittel Chloroform verwendet.

Da bei derartigen Versuchen die genaue Einhaltung einer konstanten Temperatur Schwierigkeiten bietet, so ist es von Interesse, die Versuchsanordnung der genannten Autoren kennen zu lernen.

Der von E. Beckmann[4]) zur Kühlung mit flüssiger Luft beschriebene Gefrierapparat wurde etwas modifiziert. Als Kühlgefäss diente ein in Watte gepacktes Weinhold'sches Gefäss, das mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und viel Äther beschickt wurde. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit betrug bis zu — 79°. Das Gefrierrohr[5]) wich dadurch von der üblichen Anordnung ab, dass es von einem angeschmolzenen und auf 400 *mm* Quecksilberdruck evakuierten Hohlmantel umgeben war. Die gewählte Luftverdünnung ermöglicht den günstigsten Temperaturaustausch und hat sich im vorliegenden Fall sehr bewährt. Stärkere Luftverdünnung setzt das Wärmeleitungsvermögen zu sehr herab, eine geringere Evakuierung aber hat eine zu rasche Abkühlung des Lösungsmittels zur Folge.

Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich das Chloroform Anschütz[6]) (Salizylid-Chloroform). Mit den sonst noch verwendeten, auf dem üblichen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **29**, 1715.

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **51**, 519.

[3]) Annalen d. Chemie **352**, 147.

[4]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **44**, 184; diese Zeitschrift **43**, 515; siehe auch diese Zeitschrift **43**, 39 und 239.

[5]) Angefertigt von F. O. R. Götze in Leipzig.

[6]) D. R. P. 70615; diese Zeitschrift **32**, 605.

Wege gereinigten Chloroformsorten des Handels wurden keine guten Erfahrungen gemacht.

Um die Feuchtigkeit der Luft auszuschliessen, wurde zur Bewegung der völlig von der Luft abgeschlossenen Chloroformlösung der von E. Beckmann[1]) angegebene, elektro-magnetische Rührer verwendet, der sich sehr bewährte. Die Einführung des zu lösenden Körpers — im vorliegenden Fall Azetessigester — geschah mit einer Ostwald'schen ipette.

Zur Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Chloroforms wurden Versuche mit Benzoësäureäthylester angestellt. Die Konstante für gefrierendes Chloroform ist auffallend hoch, und zwar = 499.

Fig. 22.

Die beschriebene Methode wurde zur Bestimmung des Molekulargewichts von Azetessigester benutzt; es ergab sich, dass der Ester in gefrierendem Chloroform, wie auch sonst, monomolekular ist, was für die im vorigen Artikel besprochenen Untersuchungen Stobbe's über den Azetessigester von wesentlichem Interesse war.

Eine andere Modifikation des Beckmann'schen Gefrierapparates bringt J. Mc. C. Sanders[2]) in Vorschlag. In den Boden der Gefrierröhre ist, wie aus Figur 22 ersichtlich, seitlich eine doppelt gebogene Kapillarröhre A eingeschmolzen, an der ein dünner Gummischlauch mit einem kleinen

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **44**, 169; diese Zeitschrift **48**, 511.
[2]) Proceedings of the chemical society **22**, 165.

Gummiball B befestigt ist. Die Gefrierröhre sitzt derart in dem Aussenmantel, dass dessen Wandung die Kapillare A berührt. Die Flüssigkeit in A wird durch Zusammendrücken des Gummiballes B zuerst vollständig entfernt. Dann wird der Gummischlauch zusammengedrückt und gleichzeitig seine Verbindung mit dem Gummiball gelöst. Sobald dieser sich wieder mit Luft gefüllt hat, stellt man die Verbindung wieder her; hierbei steigt eine kleine Menge des Lösungsmittels in die Kapillare A. Da sie der Kältequelle am nächsten ist, gefriert hier die Lösung zuerst; im gewünschten Augenblick kann durch einen scharfen Druck auf den Ball B eine Anzahl Kristalle in das eigentliche Gefrierrohr getrieben werden, welche die Kristallisation einleiten.

Ein pneumatischer Rührer E, der im oberen Teil C aus Aluminium, zum Teil auch aus Glas, sonst aber aus Platin gefertigt ist, wird mit Hilfe des Gummiballs F bedient.

Eine kleine, senkrechte Röhre D führt durch eine dritte Bohrung bes Gummistopfens — in der ersten Bohrung sitzt das Beckmann-Thermometer, in der zweiten der Rührer — und vertritt die Stelle des seitlichen Ansatzrohrs bei Beckmann; sie dient zur Einführung der Substanz. Die Gefrierröhre kann aus einem kleinen Soxleth'schen Extraktionsapparat durch Umbiegen des seitlichen Heberrohrs hergestellt werden.

Die beschriebene Einrichtung soll es ermöglichen, dass bei den Parallelversuchen mit dem Lösungsmittel und mit der Lösung eine möglichst gleichmäfsige Überkühlung erzielt wird. Sie vermeidet die Schwierigkeiten, die das Zugeben von Eiskristallen zur Einleitung des Gefrierens [1]) bei dem eigentlichen Beckmann-Apparat bietet.

Die Bedingungen, unter denen Metallsulfide niedergeschlagen und aufgelöst werden, haben vor kurzem G. Bruni und M. Padoa [2]) experimentell untersucht; sie zeigten, dass durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff unter Druck Metallsulfide auch aus solchen Lösungen gefällt werden, die unter Atmosphärendruck keinen Niederschlag geben, während andererseits die Fällung von Metallsulfiden, die unter gewöhnlichen Umständen von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, verhindert wird.

---

[1]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **43**, 514.

[2]) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **14**, 2. Sem. 525 (1905); diese Zeitschrift **45**, 621.

Die Anregung zu diesen Untersuchungen gaben ihnen die diesbezüglichen theoretischen Ableitungen, die Ostwald in seinen »Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie[1])« niedergelegt hat, und die nun ihre experimentelle Bestätigung fanden.

Eine weitere Bestätigung gibt H. Baubigny[2]), der zur Wahrung seines Prioritätsrechts darauf hinweist, dass er schon vor 25 Jahren[3]), also 12 Jahre vor dem Erscheinen des Ostwald'schen Buches, den Einfluss des Druckes auf die Fällung von Nickelsalzen in neutraler oder sauerer Lösung studiert hat. Seine Untersuchungen hat Baubigny dann später[4]) auf Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Zinksalze ausgedehnt und darauf auch Trennungsmethoden von Zink und Nickel einerseits, von Zink und Kobalt andererseits gegründet[5]).

Ferner wies er auf den Einfluss hin, den der Schwefel auf den weiteren Verlauf der Reaktion ausübt und den er der Existenz eines leicht dissoziierbaren Sulfhydrats zuschreibt.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Literatur. Von dem kurzen Lehrbuch der analytischen Chemie von F. P. Treadwell[6]) liegt nun auch der 2. Band, die quantitative Analyse, in der vierten Auflage vor. Gegenüber der dritten erst vor 2 Jahren erschienenen Auflage unterscheidet sie sich durch Aufnahme einiger neuer Methoden und durch eine neue Bearbeitung des Kapitels über die Justierung der Mes-gefässe. Im übrigen sind mit Recht die in den früheren Auflagen benutzten Prinzipien beibehalten wurden, sodass ich mich auf das früher gesagte (diese Zeitschrift **42**, 519 und **44**, 111) beziehen kann.

Soeben ist auch der 1. Band des Treadwell'schen Buches[6]), die qualitative Analyse, in 5. Auflage erschienen. Da dieselbe ausser einigen Zusätzen keine Veränderungen aufweist, so gilt hinsichtlich derselben das, was in Band **45**, 443 resp. **43**, 172 über die letzten Auflagen

[1]) Leipzig. Verlag von Wilhelm Engelmann, 4. Aufl. 1904, 1. Aufl. 1894.
[2]) Comptes rendus **143**, 678.
[3]) Ebenda **94**, 961, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715 und **95**, 34.
[4]) Ebenda **104**, 1371; **105**, 751 und 806; **106**, 132; **107**, 1148.
[5]) Ebenda **108**, 236 und 450.
[6]) Leipzig und Wien, Franz Deuticke 1907.

dieses Buches gesagt wurde. Unter dem Titel van Norstrand's Chemical Annal 1907 hat John C. Olsen[1]) eine Sammlung von Tabellen chemischen und physikalisch-chemischen Inhalts veröffentlicht, die sich von ähnlichen Werken zum Beispiel den Naturkonstanten von H. Erdmann und P. Köthner[2]) dadurch unterscheidet, dass weniger das physikalisch und theoretisch, sondern mehr das praktisch und industriell Wichtige betont ist. Diesen Tabellen, die vielen als Nachschlagewerk wertvoll und willkommen sein dürften, sind Literaturübersichten über die verschiedenen Zweige der Chemie in den letzten 2 Jahre angefügt.

Einen Apparat für Sublimationen im Vacuum beschreibt R. Kempf[3]), welcher dieser Operation als Reinigungsmethode für organische Substanzen vor allen anderen den Vorzug gibt. Nach dem Verfasser lässt sich die grosse Mehrzahl aller festen organischen Verbindungen, auch der schwer flüchtigen, wie Alizarin und Indigo, unter Benutzung des vorliegenden Apparates durch Sublimation in reinem Zustande herstellen. Ersterer vereinigt folgende Vorteile in sich. In erster Linie ist ein Zurückfallen der sublimierten Substanz, respektive ein Herabfliessen der noch flüssigen, in den Heizraum ausgeschlossen; ferner gestattet die Vorrichtung eine Sublimation im Vakuum und erforderlichen Falls eine solche im Vakuum des Kathodenlichts[4]), welche von hohem Werte für die grosse Zahl der leicht zersetzbaren organischen Körper ist. Schliesslich lässt sich der Apparat schnell in seine einzelnen Teile zerlegen, was zum Beispiel bei fraktionierter Sublimation wichtig ist, bei der es gilt, die einzelnen Sublimatportionen rasch und quantitativ zu gewinnen. Ausserdem ist es möglich, den Apparat gründlich zu reinigen. Das Sublimationsgut wird in ein birnförmiges Gefäss gefüllt, welches in schräg abwärts gerichteter Stellung mittels Schliffs an einem horizontal verlaufenden Rohre befestigt ist. Dieses nimmt den sublimierten Körper auf und steht wiederum mittels Schliffs mit dem Schlussstück, einer Haube, in Verbindung, die durch einen Hahn an eine Saugpumpe angeschlossen werden kann. Der Apparat wird nun so in ein Luftbad eingehängt, dass der birnförmige Behälter, sowie

---

[1]) London, Archibald Constable & Co. Ltd. 1907.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 632.

[3]) Chemiker-Zeitung **30**, 1250.

[4]) F. Krafft und H. Weilandt, Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts; Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **29**, 2240 (1896); vergl. auch ebenda: **28**, 2583 (1895), **29**, 1316 (1896), **32**. 1623 (1899) u. s. w.

ein kleiner Teil der anschliessenden Röhre sich in demselben befindet, während der Rest der Vorrichtung aus dem Trockenschrank durch eine seitliche Öffnung hervorragt. Nachdem der Apparat evakuiert ist, beginnt man mit dem Erhitzen.

Die Vorrichtung kann auch mit Vorteil bei solchen Prozessen verwendet werden, bei denen aus schwer flüchtigen Ausgangsmaterialien ein leicht flüchtiges Produkt entsteht, zum Beispiel bei der Darstellung mancher Säureanhydride aus den betreffenden Säuren und Phosphorpentoxyd.

Die Beschreibung eines Kalzimeters liefert N. Passerini[1]). Der Apparat besteht aus einem vertikalen, beiderseits offenen und eingeteilten Rohre, an dessen oberer, etwas ausgezogener Mündung ein kleines zylindrisches Gefäss angeschmolzen ist. Zwischen diesem und dem Messrohr befindet sich ein Glashahn. Auf das zylindrische Gefässchen ist mit einem Stopfen ein in Kubikzentimeter eingeteilter Trichter mit Hahnröhre eingesetzt.

Die zu untersuchende Erde oder das betreffende Karbonat wägt man in ein Röhrchen ein, welches in das mittlere zylindrische Gefässchen eingepasst ist. Es ruht in diesem auf zwei in seinem unteren Teile aus der Innenwand hervorragenden Füsschen, welche ihm eine gewisse Bewegungsfähigkeit gewähren. Man stellt nun das graduierte Rohr in einen grossen Zylinder mit Wasser, während beide obere Hähne geöffnet sind. Hat sich das Rohr ganz gefüllt, so schliesst man jene, beschickt den Trichter mit Säure und lässt ein bestimmtes Volumen derselben zu der Substanz fliessen. Die sich entwickelnde Kohlensäure verdrängt nach dem Öffnen des unteren Hahnes ein entsprechendes Volumen Wasser aus dem Messrohre. Nachdem das abgeschlossene Gasvolumen unter den Druck der Atmosphäre gebracht worden ist, liest man ab.

Eine Abänderung des Mayer'schen Chlorentwickelungsapparates zum Aufhellen von Pflanzenstoffen für die mikroskopische Untersuchung gibt H. Huss[2]) an. Um die Nahrungs- und Futtermittel für die mikroskopische Analyse vorzubereiten, das heisst die Zellgewebe aufzuhellen, werden verschiedene Reagenzien verwendet, zum Beispiel Laugen, Säuren, Glyzerin, Chlorwasser und Eau de Javelle. Letzteres

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **39**, 28—32; durch Chem. Zentralblatt **77**, II, 1019.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **12**, 221.

dieses Buches gesagt wurde. Unter dem Titel van Norstrand's Chemical Annal 1907 hat John C. Olsen[1]) eine Sammlung von Tabellen chemischen und physikalisch-chemischen Inhalts veröffentlicht, die sich von ähnlichen Werken zum Beispiel den Naturkonstanten von H. Erdmann und P. Köthner[2]) dadurch unterscheidet, dass weniger das physikalisch und theoretisch, sondern mehr das praktisch und industriell Wichtige betont ist. Diesen Tabellen, die vielen als Nachschlagewerk wertvoll und willkommen sein dürften, sind Literaturübersichten über die verschiedenen Zweige der Chemie in den letzten 2 Jahre angefügt.

Einen Apparat für Sublimationen im Vacuum beschreibt R. Kempf[3]), welcher dieser Operation als Reinigungsmethode für organische Substanzen vor allen anderen den Vorzug gibt. Nach dem Verfasser lässt sich die grosse Mehrzahl aller festen organischen Verbindungen, auch der schwer flüchtigen, wie Alizarin und Indigo, unter Benutzung des vorliegenden Apparates durch Sublimation in reinem Zustande herstellen. Ersterer vereinigt folgende Vorteile in sich. In erster Linie ist ein Zurückfallen der sublimierten Substanz, respektive ein Herabfliessen der noch flüssigen, in den Heizraum ausgeschlossen; ferner gestattet die Vorrichtung eine Sublimation im Vakuum und erforderlichen Falls eine solche im Vakuum des Kathodenlichts[4]), welche von hohem Werte für die grosse Zahl der leicht zersetzbaren organischen Körper ist. Schliesslich lässt sich der Apparat schnell in seine einzelnen Teile zerlegen, was zum Beispiel bei fraktionierter Sublimation wichtig ist, bei der es gilt, die einzelnen Sublimatportionen rasch und quantitativ zu gewinnen. Ausserdem ist es möglich, den Apparat gründlich zu reinigen. Das Sublimationsgut wird in ein birnförmiges Gefäss gefüllt, welches in schräg abwärts gerichteter Stellung mittels Schliffs an einem horizontal verlaufenden Rohre befestigt ist. Dieses nimmt den sublimierten Körper auf und steht wiederum mittels Schliffs mit dem Schlussstück, einer Haube, in Verbindung, die durch einen Hahn an eine Saugpumpe angeschlossen werden kann. Der Apparat wird nun so in ein Luftbad eingehängt, dass der birnförmige Behälter, sowie

---

[1]) London, Archibald Constable & Co. Ltd. 1907.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 632.

[3]) Chemiker-Zeitung **30**, 1250.

[4]) F. Krafft und H. Weilandt, Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts; Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **29**, 2240 (1896); vergl. auch ebenda: **28**, 2583 (1895), **29**, 1316 (1896), **32**, 1623 (1899) u. s. w.

ein kleiner Teil der anschliessenden Röhre sich in demselben befindet, während der Rest der Vorrichtung aus dem Trockenschrank durch eine seitliche Öffnung hervorragt. Nachdem der Apparat evakuiert ist, beginnt man mit dem Erhitzen.

Die Vorrichtung kann auch mit Vorteil bei solchen Prozessen verwendet werden, bei denen aus schwer flüchtigen Ausgangsmaterialien ein leicht flüchtiges Produkt entsteht, zum Beispiel bei der Darstellung mancher Säureanhydride aus den betreffenden Säuren und Phosphorpentoxyd.

Die Beschreibung eines Kalzimeters liefert N. Passerini[1]). Der Apparat besteht aus einem vertikalen, beiderseits offenen und eingeteilten Rohre, an dessen oberer, etwas ausgezogener Mündung ein kleines zylindrisches Gefäss angeschmolzen ist. Zwischen diesem und dem Messrohr befindet sich ein Glashahn. Auf das zylindrische Gefässchen ist mit einem Stopfen ein in Kubikzentimeter eingeteilter Trichter mit Hahnröhre eingesetzt.

Die zu untersuchende Erde oder das betreffende Karbonat wägt man in ein Röhrchen ein, welches in das mittlere zylindrische Gefässchen eingepasst ist. Es ruht in diesem auf zwei in seinem unteren Teile aus der Innenwand hervorragenden Füsschen, welche ihm eine gewisse Bewegungsfähigkeit gewähren. Man stellt nun das graduierte Rohr in einen grossen Zylinder mit Wasser, während beide obere Hähne geöffnet sind. Hat sich das Rohr ganz gefüllt, so schliesst man jene, beschickt den Trichter mit Säure und lässt ein bestimmtes Volumen derselben zu der Substanz fliessen. Die sich entwickelnde Kohlensäure verdrängt nach dem Öffnen des unteren Hahnes ein entsprechendes Volumen Wasser aus dem Messrohre. Nachdem das abgeschlossene Gasvolumen unter den Druck der Atmosphäre gebracht worden ist, liest man ab.

Eine Abänderung des Mayer'schen Chlorentwickelungsapparates zum Aufhellen von Pflanzenstoffen für die mikroskopische Untersuchung gibt H. Huss[2]) an. Um die Nahrungs- und Futtermittel für die mikroskopische Analyse vorzubereiten, das heisst die Zellgewebe aufzuhellen, werden verschiedene Reagenzien verwendet, zum Beispiel Laugen, Säuren, Glyzerin, Chlorwasser und Eau de Javelle. Letzteres

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **39**, 28—32; durch Chem. Zentralblatt **77**, II, 1019.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **12**, 221.

ist als besonders geeignet anzusehen, versagt indessen oft, sobald es nämlich einige Zeit lang aufbewahrt worden ist und sich infolgedessen zersetzt hat. Hebebrand[1]) schlug daher vor, das wirksame Reagens im Eau de Javelle erst im Moment des Verbrauchs zu bereiten; er leitete zu diesem Zweck Chlorgas während 2—10 Minuten in eine Natriumkarbonatlösung, welche auf 100 Teile Wasser 7 Teile wasserfreies Salz enthielt, und in welcher sich eine Messerspitze der betreffenden Substanz befand. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist sie zum Mikroskopieren verwendbar.

Die Entwicklung des Chlors wird gewöhnlich in dem Mayer'schen[2]) Apparat vorgenommen, dessen Missstände der Verfasser durch einige Modifikationen auszuschalten suchte.

Ein Glasgefäss von der Form eines Trockenturmes wird oben durch einen Gummistopfen verschlossen und besitzt gleich unterhalb desselben ein angeschmolzenes, durch einen Hahn verschliessbares Gasableitungsrohr. Der untere Teil des Behälters ist gleichfalls mit einem zunächst horizontal verlaufenden Ansatzrohr versehen, welches sodann im rechten Winkel nach oben umbiegt und durch einen Gummischlauch mit einem trichterförmigen Vorratsgefäss verbunden wird. Dieses ist durch eine am Standgefäss befestigte Klammer gestützt und mit Salzsäure gefüllt. Der Raum oberhalb der Einschnürung des Trockenturmes, welche mit einer Siebplatte überdeckt ist, wird mit Chlorkalkwürfeln beschickt und kann durch einen Hahn gegen das die Säure enthaltende Gefäss abgeschlossen werden. Hierdurch vermeidet man ein unbeabsichtigtes Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Gasentwicklungsraum, wenn sich der Apparat ausser Tätigkeit befindet. Der Verfasser betrachtet es als vorteilhaft, die Untersuchungsobjekte einige Zeit lang mit der Natriumkarbonatlösung in Berührung zu lassen, bevor man mit dem Einleiten des Chlors beginnt; sollten sie fettreich sein, so sind sie vorher einer zweimaligen Waschung mit Aether zu unterziehen.

Das Filtrieren mit Goochtiegeln behandelt H. Vollers[3]) und gibt gleichzeitig die Einrichtung eines verbesserten Tiegels an. Der Boden desselben ist in der Mitte eingebuchtet, sodass ein in das

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel **4**, 306 (1897).

[2]) Preisverzeichnis biochemischer Gerätschaften der Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin (N. 1425).

[3]) Chemiker-Zeitung **29**, 1088.

Tiegelinnere hineinragender Zylinder entsteht, dessen seitliche Wandung eine Anzahl mit der ursprünglichen Bodenfläche parallel verlaufender Öffnungen enthält. Diese Einrichtung bringt nach zwei Seiten hin Vorteil. Einmal wird ein Herausfallen von Asbestteilchen aus den Löchern des Bodens beim Aufstellen des Tiegels vermieden und ferner drückt sich die Asbestlage so fest zusammen, dass eine Lockerung derselben infolge heftig einströmender Luft oder starker Erschütterung des Tiegels ausgeschlossen ist. Sollte nun in diesem die Astbestschicht so dicht eingepresst liegen, dass die Filtration verlangsamt wird, so ist durch Hineinstechen mit einer passend gebogenen Nadel in einige der Bodenöffnungen leicht Abhilfe zu schaffen.

Die Firma C. Gerhardt, chemische Utensilien, Bonn a. Rh., stellt solche Tiegel her.

Flache Messgeräte werden von der Glasinstrumentenfabrik Fritz Fischer & Röwer[1]), Stützerbach i. Th., hergestellt. Dieselben besitzen einen Querschnitt von der Form eines lang gestreckten Ovals, welches gestattet, den Meniscus der in den Geräten befindlichen Flüssigkeiten mit so grosser Schärfe abzulesen, wie sie nach Ansicht des Verfassers bei Gefässen von kreisrundem Querschnitt nur mit Hilfe einer Visierblende zu erreichen ist. Ein weiterer Vorteil dieser flachen Büretten und Pipetten liegt in der Anlage der Skala, deren Teilstriche in ungekrümmten Linien verlaufen und nebst den zugehörigen Zahlen auf ein- und derselben Seite der Wandung angebracht werden können, wodurch das Ablesen entschieden eine Erleichterung erfährt. Die Kosten dieser neuen Geräte sind nicht viel höher als diejenigen der jetzt im Gebrauch befindlichen.

Eine Ölpipette behufs Abwägen von Ölen und flüssigen Fettsäuren hat R. Krźiżan[2]) konstruiert. Ein Glasrohr wird an der einen Mündung zu einer Spitze und an der anderen zu einer kurzen Verjüngung ausgezogen. Durch die letztere schiebt man in die Röhre einen Glasstab, welcher etwas länger als die Röhre ist, und dessen unteres Ende mittels feinen Smirgelpulvers und Wassers abgeschliffen wird, so dass es luftdicht in die Pipettenspitze passt. Bei dem Gebrauch dieser Vorrichtung füllt man ein kleines, zirka 20 *cc* fassendes Spitzglas mit dem Untersuchungsobjekt, stellt die Pipette hinein und streift über

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **47**, 670.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmitel **12**, 212.

deren obere Mündung einen weiten Gummischlauch, innerhalb dessen sich der Glasstab ungehindert bewegen kann. Bei vorsichtigem Ansaugen hebt sich dieser und lässt die Flüssigkeit in die Pipette eintreten. Ist sie genügend gefüllt, so hört man mit Saugen auf, worauf der Ventilstab sofort herunterfällt und den Apparat verschliesst. Nach Entfernung des Schlauches wird das Spitzglas nebst Pipette gewogen und darauf deren Inhalt durch vorsichtiges Heben des Stabes in ein anderes Gefäss entleert. Sodann wägt man die ganze Vorrichtung zurück. Da die Grösse der austretenden Tropfen von derjenigen der Pipettenspitze abhängt, so kann man, sobald nur immer für die gleichen Öle die gleichen Pipetten genommen werden, nach der Zahl der Tropfen die notwendige Einwage fast genau treffen. Den gleichen Zweck erreicht man durch eine Teilung, welche auf der Wandung des Pipettenrohrs anzubringen wäre.

Ist eine grössere Menge eines Öles, oder sind hinter einander mehrere Anteile eines Öles abzuwägen, so empfiehlt es sich, das Rohr in der Mitte zu einer Kugel zu erweitern, damit es, ohne zu lang zu sein, genügend viel Flüssigkeit aufnehmen kann.

Einen Verbindungs- und Bürettenhahn, der durch die Firma Chr. Kob & Co., Stützerbach i. Th., zu beziehen ist, gibt E. Kob[1]) an, Fig. 23 und 24. Beide sind nach dem gleichen Prinzip gebaut, dessen praktische Ausführung jedoch je nach der Art der Verwendung variiert. Der Verbindungshahn ist an der einen Öffnung seines Hohlkörpers mit einem angeschmolzenen Rohr versehen, welches durch eine seine ganze Länge durchziehende Scheidewand in zwei völlig von einander getrennte Räume geteilt ist. Von ihnen kommuniziert jeder mit je einer angeschmolzenen Röhre. Die andere Öffnung des genannten Hohlkörpers setzt sich gleichfalls in ein Rohr fort. Der drehbare Teil des vorliegenden Hahns enthält nun eine Bohrung, welche so angeordnet ist, dass bei der einen Stellung die ungeteilte Röhre mit dem einen Raum des geteilten Rohres in Verbindung steht, welche bei einer folgenden halben Drehung des Hahns geschlossen wird. Die

Fig. 23.

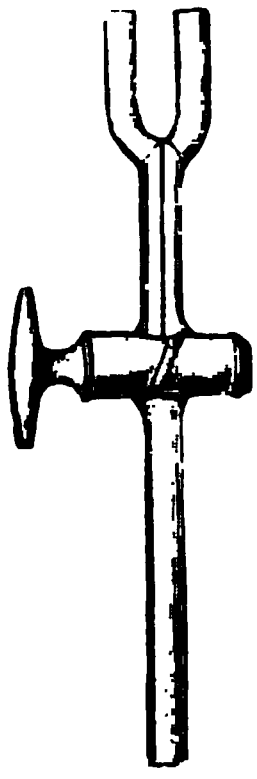
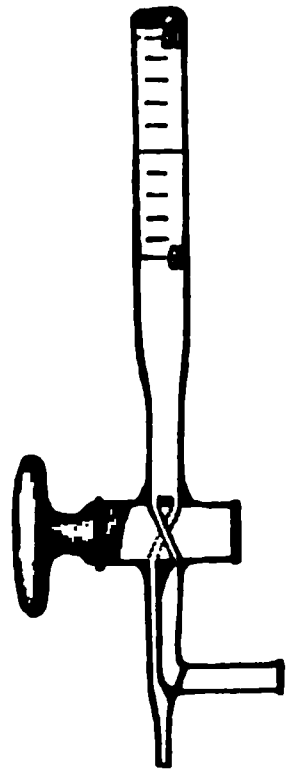


Fig. 24.



[1]) Chemiker-Zeitung 1904, S. 729; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 695.

nächste halbe Drehung desselben lässt jetzt Kommunikation zwischen der ungeteilten Röhre und dem andern Raum des geteilten Rohres eintreten, welche eine weitere halbe Drehung des Hahns unterbricht

Der Bürettenhahn ist bestimmt, einmal aus der Bürette Flüssigkeit abzulassen und ferner solche von unten her wieder zuzuführen. An die Stelle der ungeteilten Röhre tritt hier das Bürettenrohr, während der eine Raum des geteilten Rohres als Ablauf fungiert und der andere, an welchen die anschliessende, zu einem Vorratsgefäss führende Röhre im rechten Winkel angeschmolzen ist, dem Zulauf für neue Flüssigkeit dient.

Eine einfache Abänderung am Soxhletkühler für Extractoren zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels hat Napoleone Passerini[1]) vorgenommen. Das Kühlrohr eines aufrecht gestellten Kühlers ist in seinem unteren Teile ein wenig schräg abwärts gebogen. Unterhalb dieser Biegung ist das Rohr mittels durchbohrten Stopfens mit der weiteren Öffnung eines kleinen Vorstosses verbunden, dessen andere in üblicher Weise in dem zur Extraction dienenden Gefäss befestigt ist. Hat man diese nun beendigt, so wird der Kühler um 180° gedreht, so dass jetzt die obere Mündung seines Kühlrohrs nach unten zeigt, worauf man mit dem Abdestillieren des Lösungsmittels beginnen kann.

Die beschriebene Vorrichtung ist von Zambelli, Turin, zu beziehen.

Ein Reagierglasgestell mit Tafelfläche und einer zweiseitig bemalten, auswechselbaren Rückwand haben P. Schlippe und Th. Lutz[2]) angegeben. Die Vorderseite desselben ist unterhalb der für die Reagensgläser bestimmten Bodenplatte mit einer in schräger Richtung befestigten matten Glasscheibe versehen, welche zur Aufnahme von Bleistiftnotizen dient. Die hintere Seite des Gestells ist durch eine auf- und abwärts verschiebbare Wand abgeschlossen, welche behufs schärferer Beobachtung der Farbenreaktionen auf der einen Seite mit heller und auf der anderen Seite mit dunkler Farbe bemalt ist.

Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., hat die praktische Ausführung dieser Vorrichtung übernommen.

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **39**, 33; durch Chem. Zentralblatt **77**, II, 993.

[2]) Chemiker-Zeitung **29**, 1088.

Ein verstellbarer Dreifuss ist von Fortmann[1]) angegeben und wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., in den Handel gebracht. Jeder der drei Füsse des Gestells ruht in einer Metallhülse, in welcher er nach Belieben auf- und abwärts geschoben werden kann. Eine an jeder Hülse angebrachte Klemmschraube gestattet, den betreffenden Fuss in der gewünschten Lage festzuhalten. Der Dreifuss besitzt in seiner niedrigsten Stellung eine Höhe von 180 *mm*, in seiner höchsten eine solche von 360 *mm*.

Widerstandsfähige Korkstopfen für Extraktionsgefässe gewinnt H. Staněk[2]) durch Überziehen mit Stanniol oder dünner Bleifolie, welche mit Gummi arabicum, Gelatine, Wasserglas etc. auf den Stopfen aufgeklebt werden. Nachdem diese getrocknet sind, werden die notwendigen Bohrungen in gewohnter Weise ausgeführt.

Ein kombiniertes Spritz- und Gaswaschrohr, welches von A. Emter[3]), Berlin SW., angefertigt wird, besteht aus einer längeren Glasröhre, welche wie üblich mittels durchbohrten Stopfens in einem Kolben befestigt wird und fast bis auf seinen Boden hinabgeht. Der obere Teil des Rohres erhält in gewohnter Weise eine schräg abwärts gerichtete Biegung und ist durch einen Schlauch mit einer Spitze verbunden. Unterhalb der Krümmung ist eine passend gebogene Glasröhre angeschmolzen, welche zum Einblasen der Luft dient und sich im Innenraum des Steigrohres nach unten bis zu seiner halben Höhe fortsetzt. In dieser wird die innere Röhre bis an die Wandung der äusseren geführt, welche an der Berührungsstelle durchbrochen ist. Aus dieser Öffnung tritt nun die Luft, sobald in das seitliche Rohr geblasen wird, in das betreffende Gefäss, in welchem sich die Vorrichtung befindet, ein und drückt die Flüssigkeit im Hauptrohr in die Höhe. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt darin, dass nur eine Durchbohrung des Stopfens nötig wird, was bei Flaschen mit engem Hals sehr angenehm ist. Ferner ist die Verdunstung der betreffenden Flüssigkeit bis auf ein geringes Mafs beschränkt, und schliesslich kann ein Ausgiessen des Kolbeninhalts ohne Entfernung des Stopfens ungehindert geschehen. — Dass diese Vorrichtung auch als Gaswaschflasche benutzt werden kann, ist ohne weiteres verständlich. Will man im letzteren Falle eine feinere Gasverteilung hervorrufen, so bringt man an die untere Mündung des

[1]) Pharm. Zentralhalle **47**, 671.
[2]) Pharm. Zeitung 1906, S. 425; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 670.
[3]) Chemiker-Zeitung **27**, 826.

langen Rohrs eine mit Löchern versehene Kugel an. Man kann diese übrigens auch an die Ausflussöffnung jener Röhre ansetzen und erhält auf diese Weise einen Wasserstrahl, wie er einer Brause entströmt. Auf demselben Prinzip, wie dem oben beschriebenen, beruht die von E. Kob[1]) angegebene und von der Firma Christ. Kob & Co., Stützerbach i. Th., hergestellte Spritzröhre. Bei dieser ist das bis auf den Boden der Spritzflasche reichende Rohr seiner Länge nach durch eine Scheidewand in zwei von einander isolierte Abteilungen getrennt. Die eine derselben kommuniziert mittels einer in ihrer Wandung — in entsprechender Höhe — angebrachten Öffnung mit dem Inneren der Spritzflasche. Das obere Ende des geteilten Rohrs geht in zwei schräg angeschmolzene Röhren, das unter spitzem Winkel anschliessende Spritzrohr und das unter stumpfem Winkel anschliessende Blase- oder Ausgussrohr, über.

Einen neuen Indikator, das Azurphtaleïn, empfiehlt D. Praetorius[2]) als Ersatz für das Phenolphtaleïn, sobald es sich um die Titration rot gefärbter Flüssigkeiten handelt. Das Azurphtaleïn bildet orangefarbige Nadeln, welche bei 230° schmelzen und sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht lösen. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper mit roter und in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich, welche durch Säuren unter scharfem Umschlag entfärbt wird.

Über Manganate, deren Darstellung und Verwendung ist eine kleine Abhandlung von A. Gawalowski[3]) zu verzeichnen. Dieselbe beschreibt die Darstellungsweise des Baryummanganats, seine Eigenschaften und technische Verwertung als Ersatz für das giftige Schweinfurter Grün und behandelt in analoger Weise das Kalium- und Natriummanganat, welche als ungereinigte Präparate als Desinfektionsmittel (zum Beispiel Kalium manganicum crudum) gute Dienste leisten. In chemischer und pharmazeutisch-therapeutischer Hinsicht ist die vom Verfasser angestellte Beobachtung hervorzuheben, dass bei der Einwirkung der wässerigen Lösungen von Kaliummanganat und Eisenchlorid aufeinander einerseits sehr reines Sauerstoffgas entwickelt wird, während sich andererseits dialysierbare Eisensolution (Liquor ferri oxychlorati: $FeCl_3 + 4\,Fe(OH)_3$) bildet. — Auch eine Mischung von Kuprisulfat und Kaliummanganat — in wässriger Lösung — lässt Sauerstoff — allerdings nur in geringer Menge — entweichen.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1904. S. 687; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 696.
[2]) Pharm. Zeitung: durch Zeitschr. d. allgem. österr. Apothek.-Vereins **58**, 480.
[3]) Zeitschrift des allgem. österreich. Apotheker-Vereins **59**, 377.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Platins scheidet man dasselbe entweder als Platinsalmiak ab und führt diesen durch Glühen in Metall über, oder man fällt das Metall direkt mit Natriumformiat oder Zink. Die Reduktion mit einem Metall besitzt den Vorzug, dass das sich ausscheidende Platin nicht durch das Filter geht, wie der durch Natriumformiat erhaltene Niederschlag. Nordenskjoeld[1]) empfiehlt die Abscheidung mit Magnesium, das reiner als das Zink ist und weder Eisen noch Arsen enthält.

Bei Anwendung von Natriumformiat verdünnt man die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoniumazetat auf 200 *cc* und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat. Alsdann erhitzt man 12 Stunden zum Kochen, filtriert ab und wäscht mit Wasser aus, dem man ein wenig Salpetersäure zugibt. Benutzt man zur Reduktion Magnesium, so wendet man auf 1 *g* Platin etwas mehr als 17 *cm* Band von gewöhnlicher Stärke an und erwärmt damit auf dem Wasserbade. Das ungelöste Magnesium bringt man durch Salzsäure in Lösung, von welcher man auch gleich anfangs einige Tropfen zugeben kann, um die Bildung von Magnesiumoxychlorid zu verhindern. Man überzeugt sich von der beendeten Abscheidung, indem man mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und ansäuert. Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate.

Iridium, Ruthenium und Rhodium sind in gefälltem Zustande in Säuren teilweise löslich und dürfen nicht durch Behandlung mit Salzsäure von dem überschüssigen Magnesium befreit werden. Man gibt daher zur Fällung nur so viel Magnesium hinzu, dass ein sehr geringer Überschuss bleibt, der dann beim Glühen in Oxyd übergeht. Auch das abgeschiedene Oxychlorid wird mit dem Niederschlag geglüht und kann alsdann gelöst werden, da die obigen Platinmetalle durch Glühen in Säuren unlöslich werden. Der an der Luft geglühte Niederschlag nimmt beim Erkalten Sauerstoff auf, man glüht ihn daher noch weiter im Wasserstoffstrom und lässt ihn im Kohlensäurestrom erkalten.

Nachdem man die Summe der mit Magnesium abgeschiedenen Platinmetalle geglüht und gewogen hat, löst man Platin und Palladium

[1]) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen **58**, 473.

durch Digerieren mit verdünntem Königswasser auf dem Wasserbade, hierbei lösen sich nur Spuren der anderen Metalle. Das vorhergehende Glühen der Metalle darf jedoch nicht zu sehr gesteigert und nicht zu lange fortgesetzt werden, damit sich die Metalle nicht legieren und kein Platin ungelöst bleibt.

Zur mafsanalytischen Bestimmung des Quecksilbers hat bereits J. Volhard[1]) seine Rhodanmethode benutzt und annähernd richtige Werte erhalten, wenn die Menge der freien Säure möglichst beschränkt wurde. Nach R. Cohn[2]) tritt der Umschlag bei dieser Titration nur ganz allmählich ein, und die Endreaktion ist daher unsicher. Ein scharfer Umschlag lässt sich dagegen erreichen, wenn man die Lösung des Quecksilbersalzes mit Rhodanammonium im Überschuss versetzt, nach Zugeben von Salpetersäure und Eisenalaun $^1/_{10}$-Normalsilberlösung bis zur Entfärbung zufliessen lässt und das überschüssige Silber mit Rhodanlösung zurückbestimmt. Die Methode setzt natürlich die Abwesenheit von Chlorionen voraus.

E. Rupp und L. Krauss[3]) haben nachgewiesen, dass auch die Volhard'sche Methode scharfe Resultate ergibt, wenn man nicht, wie Volhard verlangt, die freie Salpetersäure entfernt, sondern die Säure in starkem Überschuss zugibt. 25 *g* Quecksilberoxyd wurden in einer hinreichenden Menge Salpetersäure gelöst und 10 *cc* der auf 1 *l* gebrachten Lösung mit 50 *cc* Wasser verdünnt. Nach dem Zufügen von 1—2 *cc* kalt gesättigter Eisenalaunlösung wurde mit 30-prozentiger Salpetersäure bis zur Entfärbung versetzt und mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung bis zur bleibenden, schwach lichtbräunlichen Färbung titriert.

Rhodanlösung erzeugt in einer Lösung, welche Quecksilber und Silber enthält, anfangs keinen Niederschlag, da das entstehende Quecksilberrhodanid in noch vorhandenem Merkurinitrat löslich ist, und das Silber erst nach dem Quecksilber gefällt wird. Um Quecksilber und Silber in einer Lösung zu bestimmen, ermittelt man zunächst die Summe beider Metalle durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung und titriert in einem andern Teil der Lösung das Silber mit $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung.

Die vorstehende Methode eignet sich nur für die stark dissoziierten Quecksilbersalze der Sauerstoffsäuren, sie versagt bei den praktisch zum

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 288 (1879).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3502.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 5201.

Teil wichtigeren Merkurihalogeniden und bei Gegenwart der geringsten Menge von Chlorionen. E. Rupp[1]) teilt nun ein einfaches Verfahren mit, das auf alle Quecksilbersalze anwendbar ist. Das Verfahren, das einen anderen von Rupp[2]) gemachten Vorschlag abändert, beruht auf folgender Grundlage: Das Quecksilber wird aus alkalischer Lösung durch Formaldehyd metallisch niedergeschlagen, durch einen Überschuss von $^1/_{10}$-Normaljodlösung zu Quecksilberjodid umgesetzt und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurückgemessen. Zur Überführung der jeweils vorliegenden Quecksilberverbindung in alkalische Lösung versetzt man dieselbe mit Jodkalium und Alkali.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermafsen: Ein geignetes Volum der Merkurisalzlösung (etwa 0,2 *g* in 25—50 *cc*) wird mit 1—2 *g* Jodkalium versetzt, so dass der anfänglich entstehende Niederschlag von Quecksilberjodid wieder in Lösung geht Alsdann wird mit Natronlauge oder Kalilauge alkalisch gemacht und unter Umschwenken eine Mischung von 2—3 *cc* reiner 40prozentiger Formaldehydlösung und 10 *cc* Wasser zugesetzt. Nach 30—60 Sekunden säuert man mit Essigsäure bis zum deutlichen Geruch an und fügt ein überschüssiges Volum von $^1/_{10}$-Normaljodlösung (25 *cc*) zu. Das feinst verteilte Quecksilber verschwindet zumeist sehr rasch, wenn nötig befördert man den Lösungsprozess durch kräftiges Schütteln. Sobald keine Quecksilberspuren mehr wahrnehmbar sind, titriert man den Jodüberschuss mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung zurück. Ein Kubikzentimeter der verbrauchten $^1/_{10}$-Normaljodlösung zeigt 0,01002 *g* Hg an. Rupp teilt sehr günstige Beleganalysen mit.

Zu bemerken ist, dass das Reaktionsgemisch nicht mit Mineralsäure angesäuert werden darf, da hierbei um einige Prozente zu niedrige Werte auftreten können. Eine Abspaltung von etwas freiem Jod, die bei Merkurinitratlösungen nach dem Jodkaliumzusatze vorkommen kann, ist unschädlich und braucht nicht beachtet zu werden. Merkuroverbindungen sind zunächst in die Merkuriform überzuführen. Bei Halogeniden bedient man sich hierbei am besten des Broms, während es sich bei Merkuronitrat und Merkurosulfat als zweckmäfsig erwiesen hat, die betreffende Lösung mit der entsprechenden Säure anzusäuern und hierauf mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung zu versetzen. Spuren überschüssigen Permanganats werden hernach durch das

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3702.
[2]) Archiv d. Pharm. **243**, 300.

Jodid, beziehungsweise den Formaldehyd unschädlich gemacht. Dasselbe Oxydationsverfahren empfiehlt sich auch zur Entfernung etwa vorhandener salpetriger Säure und zur Vorbereitung von Merkurosalzen zur Titration nach der Rhodanmethode. Ein etwaiger Überschuss von Permanganat wird hierbei am besten mit etwas Ferrosulfatpulver weggenommen. Oxalsäure ist hierfür nicht zu empfehlen, weil ein Ueberschuss Veranlassung zur Bildung unlöslichen Merkurioxalats geben kann.

Bei Bestimmung des Quecksilbers in Merkuricyanidlösungen säuert man die essigsaure Jodlösung nach dem Verschwinden des metallischen Quecksilbers noch mit etwas Schwefelsäure an, ehe mit Thiosulfat titriert wird. Es empfiehlt sich dies insofern, als das bei der Einwirkung von Jod auf die cyanionenhaltige Lösung sich bildende Jodcyan durch Wasserstoffionen wieder zerlegt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges ist jedoch in essigsaurer Lösung eine verhältnismäfsig geringe, in mineralsaurer Lösung hingegen eine sehr grosse.

Der Verfasser hat das Prinzip dieses Verfahrens noch auf einige Metalle ausgedehnt und wird versuchen, dasselbe bei der volumetrischen Zuckerbestimmung mit Knapp'scher und Sachsse'scher Lösung nutzbar zu machen.

E. Ebler[1]) hat nachgewiesen, dass essigsaure Lösungen der Merkurisalze bei Gegenwart von Natriumazetat durch Hydrazinsalz quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$2\,HgCl_2 + N_2H_4 = 4\,HCl + 2\,Hg + N_2$$

gefällt werden. Die Reaktion eignet sich daher zur gasometrischen Bestimmung des Quecksilbers und des Hydrazins. Der Verfasser beschreibt den benutzten Apparat, sowie die Ausführung der Methode und teilt das Ergebnis eines Versuches mit, bei welchem unter Anwendung von 0,1117 *g* Quecksilberchlorid 6,4 statt 5,8 *mg* Stickstoff erhalten wurden.

Auch aus ammoniakalischen Lösungen von Merkurisalzen wird durch überschüssiges Hydrazinsulfat alles Quecksilber in metallischem Zustande abgeschieden, so dass sich auch diese Reaktion zur gasometrischen und titrimetrischen Bestimmung des Quecksilbers verwerten lässt. Bei der gasometrischen Bestimmung wurde hier der Hempel'sche Gasentbindungsapparat benutzt. Die titrimetrische Methode wird in folgender Weise ausgeführt: Man versetzt die stark salzsaure Lösung

[1]) Zeit-chrift f. anorgan. Chemie **47**, 377.

Teil wichtigeren Merkurihalogeniden und bei Gegenwart der geringsten Menge von Chlorionen. E. Rupp[1]) teilt nun ein einfaches Verfahren mit, das auf alle Quecksilbersalze anwendbar ist. Das Verfahren, das einen anderen von Rupp[2]) gemachten Vorschlag abändert, beruht auf folgender Grundlage: Das Quecksilber wird aus alkalischer Lösung durch Formaldehyd metallisch niedergeschlagen, durch einen Überschuss von $^1/_{10}$-Normaljodlösung zu Quecksilberjodid umgesetzt und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurückgemessen. Zur Überführung der jeweils vorliegenden Quecksilberverbindung in alkalische Lösung versetzt man dieselbe mit Jodkalium und Alkali.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermafsen: Ein geignetes Volum der Merkurisalzlösung (etwa 0,2 *g* in 25—50 *cc*) wird mit 1—2 *g* Jodkalium versetzt, so dass der anfänglich entstehende Niederschlag von Quecksilberjodid wieder in Lösung geht Alsdann wird mit Natronlauge oder Kalilauge alkalisch gemacht und unter Umschwenken eine Mischung von 2—3 *cc* reiner 40prozentiger Formaldehydlösung und 10 *cc* Wasser zugesetzt. Nach 30—60 Sekunden säuert man mit Essigsäure bis zum deutlichen Geruch an und fügt ein überschüssiges Volum von $^1/_{10}$-Normaljodlösung (25 *cc*) zu. Das feinst verteilte Quecksilber verschwindet zumeist sehr rasch, wenn nötig befördert man den Lösungsprozess durch kräftiges Schütteln. Sobald keine Quecksilberspuren mehr wahrnehmbar sind, titriert man den Jodüberschuss mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung zurück. Ein Kubikzentimeter der verbrauchten $^1/_{10}$-Normaljodlösung zeigt 0,01002 *g* Hg an. Rupp teilt sehr günstige Beleganalysen mit.

Zu bemerken ist, dass das Reaktionsgemisch nicht mit Mineralsäure angesäuert werden darf, da hierbei um einige Prozente zu niedrige Werte auftreten können. Eine Abspaltung von etwas freiem Jod, die bei Merkurinitratlösungen nach dem Jodkaliumzusatze vorkommen kann, ist unschädlich und braucht nicht beachtet zu werden. Merkuroverbindungen sind zunächst in die Merkuriform überzuführen. Bei Halogeniden bedient man sich hierbei am besten des Broms, während es sich bei Merkuronitrat und Merkurosulfat als zweckmäfsig erwiesen hat, die betreffende Lösung mit der entsprechenden Säure anzusäuern und hierauf mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung zu versetzen. Spuren überschüssigen Permanganats werden hernach durch das

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3702.
[2]) Archiv d. Pharm. **243**, 300.

Jodid, beziehungsweise den Formaldehyd unschädlich gemacht. Dasselbe Oxydationsverfahren empfiehlt sich auch zur Enfernung etwa vorhandener salpetriger Säure und zur Vorbereitung von Merkurosalzen zur Titration nach der Rhodanmethode. Ein etwaiger Überschuss von Permanganat wird hierbei am besten mit etwas Ferrosulfatpulver weggenommen. Oxalsäure ist hierfür nicht zu empfehlen, weil ein Ueberschuss Veranlassung zur Bildung unlöslichen Merkurioxalats geben kann.

Bei Bestimmung des Quecksilbers in Merkuricyanidlösungen säuert man die essigsaure Jodlösung nach dem Verschwinden des metallischen Quecksilbers noch mit etwas Schwefelsäure an, ehe mit Thiosulfat titriert wird. Es empfiehlt sich dies insofern, als das bei der Einwirkung von Jod auf die cyanionenhaltige Lösung sich bildende Jodcyan durch Wasserstoffionen wieder zerlegt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges ist jedoch in essigsaurer Lösung eine verhältnismäfsig geringe, in mineralsaurer Lösung hingegen eine sehr grosse.

Der Verfasser hat das Prinzip dieses Verfahrens noch auf einige Metalle ausgedehnt und wird versuchen, dasselbe bei der volumetrischen Zuckerbestimmung mit Knapp'scher und Sachsse'scher Lösung nutzbar zu machen.

E. Ebler[1]) hat nachgewiesen, dass essigsaure Lösungen der Merkurisalze bei Gegenwart von Natriumazetat durch Hydrazinsalz quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$2\,HgCl_2 + N_2H_4 = 4\,HCl + 2\,Hg + N_2$$

gefällt werden. Die Reaktion eignet sich daher zur gasometrischen Bestimmung des Quecksilbers und des Hydrazins. Der Verfasser beschreibt den benutzten Apparat, sowie die Ausführung der Methode und teilt das Ergebnis eines Versuches mit, bei welchem unter Anwendung von 0,1117 *g* Quecksilberchlorid 6,4 statt 5,8 *mg* Stickstoff erhalten wurden.

Auch aus ammoniakalischen Lösungen von Merkurisalzen wird durch überschüssiges Hydrazinsulfat alles Quecksilber in metallischem Zustande abgeschieden, so dass sich auch diese Reaktion zur gasometrischen und titrimetrischen Bestimmung des Quecksilbers verwerten lässt. Bei der gasometrischen Bestimmung wurde hier der Hempel'sche Gasentbindungsapparat benutzt. Die titrimetrische Methode wird in folgender Weise ausgeführt: Man versetzt die stark salzsaure Lösung

[1]) Zeit-chrift f. anorgan. Chemie **47**, 377.

der abgewogenen Quecksilberverbindung (im Maximum 0,5 *g*, für welche 50 *cc* der Hydrazinsulfatlösung genügen) in einem 300 *cc* fassenden Messkolben mit Ammoniak, bis sich der zuerst entstehende Niederschlag von Merkuriamidochlorid wieder gelöst hat, gibt dann einen bekannten Überschuss $^1/_{40}$-Normal-Hydrazinsulfatlösung hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich das fein verteilte Quecksilber abgesetzt hat. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser auf und giesst die durchgeschüttelte Flüssigkeit durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrate misst man 50 *cc* ab, macht mit Salzsäure eben sauer und bestimmt das überschüssige Hydrazinsulfat nach Zusatz von Kaliumbikarbonat mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung unter Zufügen von Stärkelösung zurück. Der Verfasser teilt zufriedenstellende Resultate mit.

Die beschriebene Methode eignet sich namentlich zur raschen Wertbestimmung von Quecksilbererzen. Es ist nur die vorherige Entfernung etwa vorhandenen Kupfers und Silbers nötig, da diese Metalle, wie auch die seltenen Edelmetalle, die Hydrazinmethode stören. Zu diesem Zweck übersättigt man die stark saure Lösung, welche die drei Metalle enthält, mit konzentriertem Ammoniak und erwärmt mit einem Überschuss von Hydrazinsulfatlösung. Hierbei werden Quecksilber und Silber in metallischem Zustande gefällt, während das Kupfer als farbloses komplexes Kuproammoniumsalz in Lösung geht. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure und fällt aus dieser Lösung das Silber durch Kochen mit Salzsäure. Dann macht man das Filtrat ammoniakalisch und fällt das Quecksilber wieder durch einen Überschuss von Hydrazinsulfat. Man filtriert den fein verteilten Niederschlag von metallischem Quecksilber ab, wozu man ein doppeltes, gehärtetes Filter benutzt, wäscht gut aus, behandelt Niederschlag samt Filter mit Königswasser und verdampft die Lösung zur Trockne. Hierauf nimmt man mit Wasser auf und führt die Bestimmung in der vorstehend beschriebenen Weise aus.

F. M. Litterscheid[1]) hat unter Zugrundelegung einer komplexen Quecksilberverbindung, dem Dimerkuriammoniumchromat $[(NHg_2)_2 CrO_4 + 2H_2O]$, eine gewichtsanalytische und eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilbers empfohlen. Diese Verbindung, welche schon von Hirzel und Hensgen beschrieben worden ist, entsteht nach Litterscheid,

[1]) Archiv d. Pharm. **241**, 306.

wenn man zu einer mit Kaliumdichromatlösung im Überschuss versetzten Quecksilberchloridlösung in der Kälte Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzufügt, oder auch, wenn man in der Kälte zu einer Quecksilberchloridlösung zuerst Ammoniak im Überschuss und dann Chromat oder Dichromat hinzugibt.

Der Verfasser beschreibt die Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung. In Gegenwart reichlicher Mengen von Ammoniaksalzen werden Lösungen von Quecksilberoxydsalzen nicht oder doch nur unvollständig durch ammoniakalische Chromatlösung gefällt. Chlorammonium oder Chlornatrium enthaltende Quecksilberlösungen werden nach Zusatz von Chromat oder Dichromat und darauf folgendes Zufügen eines geringen Ammoniakzusatzes gelegentlich überhaupt nicht in das zitronengelbe Salz verwandelt, sondern öfters nur weiss gefällt. Unter gewissen Bedingungen kann jedoch die Abscheidung des Quecksilbers in Form der Ammoniumchromatverbindung praktisch als quantitativ angesehen werden, so dass sich dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Merkurisalze eignet.

20 oder 40 *cc* einer 2,5 prozentigen Quecksilberchloridlösung wurden mit einem beliebigen Überschuss einer Kaliumdichromat-Lösung (1 : 50 oder 1 : 10) gemischt und nun unter kräftigem Umrühren mit einem deutlichen Überschuss von Ammoniak versetzt. Nach 6 stündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem bei 100 ° C getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, vorsichtig mit einige Tropfen Ammoniak enthaltendem Wasser ausgewaschen und bei 100 ° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Das Dimerkuriammoniumchromat gibt bei dieser Temperatur kein Wasser ab.

Der Niederschlag lässt sich durch vorsichtiges Glühen in Chromoxyd überführen, die Zersetzung erfolgt jedoch leicht explosionsartig. Abgesehen von diesem Übelstande ist das Glühverfahren auch wegen des ungünstigen Verhältnisses $1\,Cr_2O_3 : 8\,Hg$ nicht zu empfehlen.

Bei dem titrimetrischen Verfahren wird die 2,5 prozentige Quecksilberchloridlösung in einem 100- oder 200 *cc*-Kolben mit überschüssiger Kaliumdichromatlösung (4,9 *g* auf 1 *l*) gemischt, unter Umschwenken mit 10 prozentigem Ammoniak tropfenweise versetzt und nach öfterem Umschütteln bis zur Marke aufgefüllt. Nach 6 stündigem Stehen filtriert man ab und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats den Überschuss der Kaliumdichromatlösung auf jodometrischem Wege.

Der Verfasser erhielt bei seinen Versuchen mit Quecksilberchloridlösung nach dem gewichtsanalytischen Verfahren 0,24 bis 0,42 % Quecksilber zu wenig, während das Titrationsverfahren Differenzen von —0,18 bis + 0,09 % zeigte.

Eine Lösung von reinem Quecksilberchlorid zeigt, ebenso wie eine Lösung von Cyanwasserstoffsäure, bei Gegenwart einer geringen Menge von Methylorange keine saure Reaktion. Werden beide Lösungen gemischt, so wird Quecksilbercyanid quantitativ gefällt und eine äquivalente Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt, die titrimetrisch bestimmt werden kann. Diese Reaktion ist von L. W. Andrews[1]) sowohl zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide, als auch des Quecksilbers verwertet worden. Bei der Bestimmung des Quecksilbers gebraucht man eine annähernd normale Lösung von Cyanwasserstoffsäure, die in folgender Weise hergestellt wird: 68—80 *g* bestes käufliches Cyankalium werden in 500 *cc* Wasser gelöst und mit 5 *g* Chlorbaryum in gesättigter Lösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Baryumkarbonats gibt man zu dem Filtrat 10 *cc* der unten erwähnten Nitrophenollösung, dann verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach gelben Färbung und beendet die Neutralisation mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure. Hierauf füllt man ohne Berücksichtigung des Baryumsulfats zu 1 *l* auf und erhält eine Lösung, die etwa 27 *g* Cyanwasserstoffsäure enthalten soll und farblos sein muss.

Das zu bestimmende Quecksilber muss als Chlorid (oder Bromid?) vorhanden sein; ist es als Nitrat zugegen, so gibt man einen kleinen Überschuss von Chlornatrium hinzu. Organische Säuren dürfen nicht vorhanden sein. Die Quecksilberlösung wird zunächst neutralisiert, indem man zwei Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von reinem Paranitrophenol und dann $^1/_{10}$-Normalsalzsäure hinzugibt, bis die gelbe Farbe gerade verschwindet. Nun fügt man einen Überschuss der neutralen Lösung von Cyanwasserstoffsäure hinzu, lässt mindestens eine Stunde stehen und titriert, je nach der Konzentration der Quecksilberlösung, mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-Normalkalilauge bis zur bleibenden schwach gelben Färbung. Es genügt bereits ein sehr geringer Überschuss an Cyanwasserstoffsäure und jeder unnötige Überschuss ist zu vermeiden. Man hat Cyanwasserstoffsäure in genügender Menge zugegeben, wenn die Gelbfärbung der titrierten Lösung auf Zusatz einiger Tropfen

[1]) American. Chem. Journ. **30**, 187.

Cyanwasserstoffsäure bestehen bleibt. Die Methode liefert bei verdünnten und auch konzentrierteren Quecksilberchloridlösungen sehr befriedigende Resultate und ist namentlich bei verdünnteren Lösungen der Vitali'schen Methode[1]) vorzuziehen, da diese nicht frei von Fehlerquellen ist.

Das ursprünglich von J. B. Hannay vorgeschlagene und von R. V. Tuson und E. Neison modifizierte Verfahren, das darauf beruht, dass man die in einer neutralen Quecksilberlösung durch Ammoniak hervorgerufene Trübung durch Zufügen von Cyankaliumlösung entfernt und aus der Menge der letzteren den Quecksilbergehalt ableitet, ist von Ch. Jones[2]) weiter verbessert worden.

Über die gebräuchlichen Trennungsmethoden von Beryllium und Aluminium hat L. A. Aars[3]) eine kritische Arbeit ausgeführt.

Bei der Trennung der Erden mit Kalilauge nach Gmelin und Schaffgottsch[4]) erhielt der Verfasser infolge einer geringen Löslichkeit der Beryllerde in heisser Kalilauge keine brauchbaren Resultate. Ebensowenig bewährte sich die Trennungsmethode mit kohlensaurem Ammon nach Vauquelin[5]), da mit der Beryllerde stets etwas Tonerde in Lösung ging. Dagegen ergab das Verfahren von F. S. Havens,[6]) die Trennung der alkalifreien Chloride mit starker Salzsäure und Äther, durchaus brauchbare Zahlen. Schliesslich führte der Verfasser nach den Angaben von C. Renz[7]) einige Trennungsversuche mit Aethyl- und Methylamin aus, indem er in folgender Weise verfuhr: Zu der Lösung von Beryllium- und Aluminiumchlorid wurde eine 30prozentige Lösung von Aethyl- oder Methylamin im Überschuss gegeben und unter beständigem Umrühren auf etwa 40° C. erwärmt. Das ungelöst bleibende Berylliumhydroxyd wurde abfiltriert, geglüht und gewogen, während im Filtrate das Aluminium, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Ammon als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen wurde. Die Resultate waren sehr befriedigend, und man kann somit unter Anwendung einer der beiden Aminbasen eine

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 307 (1897).
2) Journ. of the Chem. Soc. **61**, 364.
3) Inaugural-Dissertation. Kristiania 1905. A. W. Bröggers Buchdruckerei.
4) Poggendorffs Ann. **83**, 175; vergl. diese Zeitschrift **27**, 61 (1888).
5) H. Rose. Handb. d. anal. Chem. II. 61.
6) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 115 (1902).
7) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 2751.

genaue Trennung der beiden Erden in einer Operation ausführen. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Trennung des Eisens und Mangans von Aluminium, doch muss die Fällung bei Gegenwart von Mangan unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt werden.

Im Anschluss an vorstehende Arbeit teilt der Verfasser Analysen von Phenakit, Monazit, Euxenit, Hellandit und Uwarovit mit, auf welche hier uur hingewiesen werden kann.

B. Glassmann[1]), der allen bisherigen Trennungsmethoden nur qualitativen Wert beimisst, schlägt Natriumthiosulfat als Trennungsmittel von Beryllium und Aluminium vor. C. Friedheim[2]) bemerkt, dass diese Methode nicht neu ist, da schon Joy[3]) die beiden Erden mit Natriumthiosulfat zu trennen versuchte, ohne jedoch zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen. Später hat A. Zimmermann[4]) unter Friedheim's Leitung die Methode geprüft und dann recht gute Resultate erhalten, wenn Beryllerde und Tonerde in ungefähr gleichen Mengen vorhanden waren. Da auch Glassmann bei seinen Versuchen fast gleiche Gewichtsmengen beider Erden benutzt hat, bestätigen seine Resultate nur die Versuche Zimmermann's.

Die Fällung des Berylliums lässt sich nach B. Glassmann[5]) mit einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat bewirken, wobei das Berylliumhydroxyd als flockiger, gut filtrierender Niederschlag erhalten wird, im Gegensatz zur Fällung mit Ammoniak, welche einen schleimigen, schlecht filtrierenden Niederschlag ergibt. Bei Anwendung der Methode verfährt man in folgender Weise: Die Lösung muss neutral oder ganz schwach sauer sein. Einen grösseren Säureüberschuss neutralisiert man mit Natronlauge bis zur beginnenden Fällung. Diese nimmt man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure wieder auf. Alsdann fügt man einen Überschuss einer Mischung aus gleichen Teilen etwa 25 prozentiger Kaliumjodid- und gesättigter Kaliumjodatlösung (gut verschlossen in schwarzer Flasche bleibt die Mischung lange haltbar) hinzu und entfärbt nach etwa 5 Minuten das ausgeschiedene Jod genau mit einer 20 prozentigen Natriumthiosulfatlösung. Durch weiteren Zusatz einer geringen Menge der Jodid-Jodatmischung überzeugt man

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3366.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3868.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **92**, 235.
[4]) Diese Zeitschrift **27**, 62 (1888).
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3368.

sich, ob man genügend davon zugegeben hatte, fügt dann noch einige Tropfen der Thiosulfatlösung hinzu und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Der rein weisse, flockige Niederschlag hat sich dann vollständig abgesetzt und wird auf ein weitporiges Filter unter Anwendung eines Trichters mit verlängertem Fallrohr filtriert, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Die Beleganalysen zeigen übereinstimmend gute Resultate.

G. Wyrouboff[1]) hat gefunden, dass Berylliumkaliumoxalat [$Be_2O_3(C_2O_3)_6, 3K_2O$] in Wasser nur wenig löslich ist. 100 Teile Wasser von 15° C. lösen 1,4 Teile des Salzes, während die entsprechenden Oxalate des Eisens, Aluminiums und Chroms in der 2—3 fachen Menge Wasser löslich sind. Man kann daher eine rasche und annähernd vollständige Trennung des Berylliums von den genannten Metallen auf folgende Weise erreichen. Das Mineral wird mit Kaliumhydroxyd zersetzt, die Kieselsäure in üblicher Weise abgeschieden, und das sich ergebende Filtrat auf ein kleines Volumen gebracht. Behandelt man hierauf mit einer konzentrierten Lösung von saurem Kaliumoxalat und wäscht das sich ausscheidende Berylliumsalz mit Wasser aus, so erhält man dasselbe vollständig frei von Eisen und Aluminium.

Zur Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure. Bei der Analyse der technischen Kieselflusssäure genügt die Gehaltsermittelung mittels des Aräometers unter Benutzung der Gehaltstabelle von Stolba nicht, da die beim Phosphataufschluss fallende Säure Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde und wohl auch Flusssäure enthält. L. Schucht[2]) empfiehlt daher, 50 *cc* der Säure abzuwägen, auf 1 *l* zu verdünnen, und 50 *cc* dieser Lösung heiss mit $^1/_2$ Normallauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung zu titrieren. 1 *cc* der $^1/_2$-Normallauge entspricht 0,0095 *g* Fl oder 0,012 *g* H_2SiFl_6 nach der Gleichung:

$$H_2SiFl_6 + 6\,NaOH = 6\,NaFl + SiO_2 + 4\,H_2O. \qquad (1)$$

Bei Gegenwart von Flusssäure in der Kieselflusssäure titriert man die Säure in einer Platinschale mit $^1/_2$-Normallauge einerseits und wägt den durch Fällung mit Chlorkalium und Alkohol erhaltenen Niederschlag von Kieselfluorkalium anderseits. Wenn keine freie Flusssäure vorhanden ist, so muss man bei der Titration des Kieselfluorkaliums

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris **27**, 733.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 186.

$^2/_3$ mal soviel Natronlauge gebrauchen, als bei der unmittelbaren Titration der Säure.

Die Verwendung von Methylorange als Indikator empfiehlt sich nicht. Wird die Titration bei Anwendung dieses Indikators ausgeführt, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:

$$H_2 Si Fl_6 + 2 Na O H = Na_2 Si Fl_6 + 2 H_2 O. \quad (2)$$

Mit zunehmendem Wassergehalt wird jedoch immer mehr Lauge verbraucht, und man sieht keinen Übergang. Es wird nicht nur nach vorstehender Formel titriert, sondern es setzt sich auch ein Teil des Kieselfluornatriums mit Natronlauge um.

Bei der Analyse des technischen Kieselfluornatriums bestimmt man den Wassergehalt, indem man 2 *g* Substanz in einem Platinschiffchen in eine Röhre einschiebt, 3 Stunden lang bei 100 °C. in einem Luftstrome trocknet und die passierte Luft durch $^1/_2$ Normallauge gehen lässt. Zu dem Gewicht der trockenen Substanz wird dann die durch Zurücktitrieren der Lauge gefundene Menge Säure (H Cl, wenn Na Cl Fällungsmittel gewesen ist) hinzuaddiert.

Zur Bestimmung der freien Säure befeuchtet man 3 *g* Substanz in einer Porzellanschale mit Methylorange und titriert direkt mit $^1/_2$-Normallauge bis zum Farbenumschlag.

Die genaueste Bestimmungsweise des Kieselfluornatriums ist die des Fluors nach Hauffe. Üblich war bisher die Fällung mit Chlorkalium und Alkohol und Wägung des bei 100 °C. getrockneten Kieselfluorkaliums. Da das Auswaschen des voluminösen Niederschlags schwierig und zeitraubend ist, ist die Fällung mit Chlorbaryum vorzuziehen. Durch Glühen des Niederschlags erhält man Baryumfluorid. Die meiste Empfehlung verdient jedoch das maßanalytische Verfahren, nach welchem man 3 *g* Substanz in 450 *cc* Wasser, beziehungsweise 1 *g* Substanz in 150 *cc* Wasser löst und unter Zusatz von Phenolphtalein heiss bis zur bleibenden Rotfärbung titriert; 1 *cc* $^1/_2$-Normallauge entspricht 0,0235 *g* $Na_2 Si Fl_6$. Die vorhandene Menge freier Säure ist in Kubikzentimetern $^1/_2$-Normallauge in Abzug zu bringen. Das angegebene Lösungsverhältnis ist einzuhalten, da sich sonst die Resultate nicht mit der Fluorbestimmung decken.

N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen[1]), die sich mit dem Vorkommen von Fluor in Thermalwassern beschäftigt haben, besprechen die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure. Über den hierbei sich ab-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 2609.

spielenden Vorgang liegen sehr widersprechende Angaben vor. H. Offermann[1]) titriert die Kieselfluorwasserstoffsäure mit Kalilauge bei Verwendung von Cochenille als Indikator und nimmt an, dass sich die Umsetzung gemäfs der obigen Gleichung (1) vollzieht. Weise[2]) hat die Kieselfluorwasserstoffsäure mit Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn als zweibasische Säure nach der Gleichung (2) bestimmt, wobei 1 *cc* Normalkalilauge dreimal so viel Fluor entspricht wie nach Offermann. Nach Treadwell[3]) lassen sich nur bei Verwendung von Kalilauge oder Barytwasser mit Phenolphtaleïn oder Lackmoid als Indikator und bei Gegenwart von Alkohol gute Resultate erzielen. Die Reaktion verläuft dann nach Gleichung (2). Bei Benutzung von Natronlauge dagegen erhält man keinen deutlichen Endpunkt der Reaktion, da das zunächst gebildete Kieselfluornatrium sich allmählich mit weiterer Natronlauge umsetzt. Aus diesen Gründen hat S. L. Penfield[4]) eine indirekte Methode empfohlen, nach welcher das Siliziumfluorid in alkoholische Chlorkaliumlösung eingeleitet und die in äquivalenter Menge frei werdende Salzsäure titriert wird.

Die angeführten Tatsachen finden ihre Erklärung in der Annahme, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure bei Gegenwart alkalischer Lösungen, das heisst von Hydroxylionen, ausserordentlich leicht hydrolytisch unter Bildung von Kieselsäure und Flusssäure gespalten wird. Als zweibasische Säure, also nach Gleichung (2), wird sie sich nur dann titrieren lassen, wenn sie durch Ausfällen des in Alkohol unlöslichen Kalium- oder Baryumsalzes der weiteren Einwirkung der Hydroxylionen entzogen bleibt. Beschleunigt man jedoch die Hydrolyse durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade, so lässt sich die Titration auch mit Natronlauge ohne Zusatz von Alkohol direkt durchführen, und die Reaktion verläuft gemäfs der Gleichung (1). Die Verfasser haben eine Reihe von Versuchen mit Phenolphtaleïn oder Lackmus als Indikator bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und stets genau dreimal so viel Normallauge verbraucht wie bei Anwendung der Methode von Penfield.

L. Schucht und W. Möller[5]) bezeichnen die oben erwähnten Angaben von Offermann und von Weise über die Titration der

---

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 578 (1896).
[2]) Classen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie **2**, 432.
[3]) Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, **2**, 411.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 120. (1882).
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3693.

Kieselfluorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Cochenille, beziehungsweise Phenolphtaleïn, als falsch. Es ist gerade das Umgekehrte der Fall, bei Cochenille gilt Gleichung (2) und bei Phenolphtaleïn Gleichung (1). Cochenille verhält sich im übrigen wie Methylorange, man bekommt keinen scharfen Endpunkt, da immer wieder ein Rückschlag eintritt. Zur Titration mit Phenolphtaleïn ist zu bemerken, dass man Kieselfluorwasserstoffsäure damit stets in der Hitze titriert, da man nur dann einen glatten Umschlag hat, während in der Kälte die Rotfärbung immer nur langsam gegen das Ende verschwindet. Jedoch ob heiss oder kalt titriert, immer titriert man mit Phenolphtaleïn nach Gleichung (1). Die Methode von Penfield gibt gute Resultate, ist aber umständlich. Schucht hat nachgewiesen, dass bei der Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure in Gegenwart von Methylorange das hinzugefügte Wasser stört, und man um so mehr Lauge verbraucht, je mehr Wasser man zugibt. Doch wird auch mit Phenolphtaleïn bei zunehmendem Wassergehalt infolge einer geringen Dissoziation mehr gefunden, die Differenz ist jedoch lange nicht so hoch wie bei der Titration mit Methylorange. Da zudem Phenolphtaleïn nicht den Neutralpunkt anzeigt, findet man stets zu hohe Werte.

Allen diesen Übelständen lässt sich dadurch abhelfen, dass man die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit überschüssiger, neutraler Chlorkalziumlösung versetzt und unter Zusatz von Methylorange in der Kälte titriert. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$H_2SiFl_6 + 3\,CaCl_2 + 6\,NaOH = 3\,CaFl_2 + 6\,NaCl + H_4SiO_4 + 2\,H_2O.$$

Der Umschlag ist sehr scharf, die Lösung bleibt klar, und man erhält genaue Zahlen.

Auch mit Cochenille ist nach dieser Methode ein glatter Umschlag zu erreichen, doch ist der Übergang nicht so scharf wie bei Methylorange. Der Versuch, mit Phenoltphaleïn unter Zusatz von Kalziumchlorid in der Kälte zu titrieren, führte nicht zu brauchbaren Resultaten.

A. Hileman[1]) versuchte das Fluor, beziehungsweise die Kieselfluorwasserstoffsäure, auf jodometrischem Wege zu bestimmen, indem er letztere auf ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat einwirken liess und das in Freiheit gesetzte Jod bestimmte. In der Kälte vollzieht sich die Reaktion nur langsam und unvollständig, beim Kochen scheint dagegen nahezu ein Aequivalent Jod für jedes Aequivalent Fluor, das

[1]) American Journ. of Science **22**, 383.

als Siliziumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist, frei zu werden.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure wurde in einem mit Glasstopfen zu verschliessenden Kolben mit einem neutralen Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat im Überschusse versetzt und eine Jodkaliumlösung enthaltende Kugelröhre angeschlossen. Die Flüssigkeit wurde hierauf zum Kochen erhitzt, abgekühlt und zusammen mit dem Inhalt der Kugelröhre mit Thiosulfat titriert. Nach den von Hileman mitgeteilten Resultaten ergaben sich in allen Fällen niedrigere Zahlen als bei der alkalimetrischen Methode, so dass die jodometrische Methode nur in besonderen Fällen einige Vorteile bieten wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über eine charakteristische Reaktion des Glyoxalsäureäthylesters und über die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester und seine Derivate berichten L. J. Simon und G. Chavanne[1]).

Der Glyoxalsäureäthylester liefert mit wässerigem Ammoniak einen weissen Niederschlag, der, langsam in der Kälte, schneller in der Hitze, durch gelb, orangerot etc. in blauschwarz übergeht, während die ammoniakalische Flüssigkeit gleichzeitig eine tief rote Färbung annimmt. Bei Gegenwart nur geringer Mengen des Glyoxalsäureesters bleibt die Flüssigkeit klar, es tritt aber die Färbung auf, eine Reaktion, welche sehr empfindlich und noch bei Spuren des Esters wahrnehmbar ist. Statt Ammoniak kann man auch Ammoniumcarbonat oder das schwefelsaure oder salzsaure Salz verwenden; in den beiden letzteren Fällen ist jedoch noch ein Alkali hinzuzufügen. Auch durch Methylamin lässt sich das Ammoniak ersetzen, nicht aber durch primäre aromatische Amine, wie Anilin, Paratoluidin oder Naphthylamin.

Die stark gefärbte Lösung, welche mit 1 oder 2 *cc* des Äthers und 200 *cc* ammoniakhaltigem Wasser erhalten wird, färbt Baumwolle und Leinen direkt violettblau; die Ausfärbungen sind zwar waschecht, nicht aber lichtecht.

---

[1]) Comptes rendus **142**, 930.

Die Färbung wird hervorgerufen durch einen schwarzen Körper von ziemlich mattem Aussehen, welcher sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung bildet: $2(COH \cdot COOC_2H_5) + 3NH_3 = 2C_2H_5 \cdot OH + C_4H_9O_4N_3$.

Er ist vermutlich ein Ammoniumsalz, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in heissem Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird die Verbindung durch Erdalkalisalze und Silbernitrat gefällt. Ammoniak, Ätzalkalien und Alkalikarbonate lösen ihn ebenfalls auf mit tief violettroter bis schwarzer Farbe.

Die mittels Kaliumkarbonats erhaltene Lösung entfärbt sich allmählich, beim Erwärmen etwas schneller, unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen fällt der Körper aus, löst sich aber in konzentrierten Mineralsäuren, aus welchen Lösungen er wieder durch Zusatz von Wasser, wenigstens teilweise, ausgeschieden wird.

Die übrigen Ester der Glyoxalsäure, sowie die Ester der Oxalsäure und Glykolsäure geben diese Farbenreaktion nicht, sie scheint demnach dem Glyoxalsäureäthylester eigentümlich zu sein und kann daher zum Nachweis dieses Esters dienen.

Durch diese Reaktion liess sich bereits feststellen, dass die verdünnten wässerigen Lösungen des Glyoxalsäureäthyläthers in der Hitze beständig sind, und dass dieser Ester nicht durch direkte Hydrierung des Oxalsäureäthyläthers bei Gegenwart von reduziertem Nickel nach der Methode von Sabatier und Sendereus darstellbar ist.

Auch die nächsten Derivate des Glyoxalsäureäthyläthers geben diese Reaktion nicht; alkoholische Kalilauge verseift den Ester in der Kälte und liefert das in Alkohol unlösliche glyoxalsaure Kalium, welches mit Ammoniak keine Farbenreaktion gibt. Auch durch Erhitzen des Salzes mit Jodalkylen wird der Ester nicht erhalten, wohl aber durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des Salzes, was sich aus dem Auftreten der Farbenreaktion mit Ammoniak ergibt.

Eine der Glyoxalsäurereaktion ähnliche Farbenreaktion ist die Murexidreaktion, und die Verfasser glauben, dass die chromophore Ketonimidgruppe in beiden Fällen die gleiche ist, und dass dem mit dem Glyoxalsäureäthylester erhaltenen Körper vielleicht die Konstitution zukommt:

$$\begin{array}{l} CHOH - CO - NH \\ \quad\vdots \\ NH - CO - CHOH. \end{array}$$

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Auf dem Gebiete der Elementaranalyse liegen eine grössere Anzahl Arbeiten vor. R. von Walther[1]) gibt zunächst einen Überblick über die historische Entwicklung der organischen Elementaranalyse, beginnend mit den ersten Versuchen Lavoisier's, fortschreitend über Liebig's klassische Methode bis auf die neuesten Arbeiten von Dennstedt und Hempel. Im Anschluss daran gibt der Verfasser dann eine neue Modifikation der Verbrennungsanalyse an, die im wesentlichen darin besteht, dass als Sauerstoffüberträger ein Gemisch von molekularem Kupferoxydpulver und Platin dient, und zur Absorption von Schwefel, Stickstoff und Halogenen eine Mischung von Bleisuperoxyd mit molekularem Silber vorgelegt wird.

M. Dennstedt[2]) teilt dann einige weitere Verbesserungen seiner bekannten Methode über vereinfachte Elementaranalyse mit, wodurch die Methode besonders auch für technische Zwecke geeignet wird. Die Änderung besteht im wesentlichen darin, dass der Sauerstoffstrom geteilt wird: die Hauptmenge geht an dem Einsatzrohr vorbei direkt über die Kontaktsubstanz, und nur ein kleiner Teil geht über die Substanz selbst und führt die entstehenden Gase mit fort. Durch diese Anordnung lässt sich die Vergasung der Substanz und somit die ganze Verbrennung sicher regulieren. — Als Kontaktsubstanz wird ein Platinblech benutzt, an dessen einem Ende sich ein durch aufgeschobene Platinstreifchen gebildeter, das Verbrennungsrohr ausfüllender Stern befindet.

Die Methode der doppelten Sauerstoffzuführung ist für die meisten Substanzen anwendbar: nur für sehr flüchtige Körper empfiehlt es sich, ein hinten geschlossenes Einsatzrohr zu verwenden. Die für die Dennstedt'sche Methode erforderlichen Apparate liefert die Firma Dittmar & Vierth, Hamburg.

Bei der Elementaranalyse nach Dennstedt ist es wesentlich, dass sich in der Verbrennungsröhre bis zur vollständigen Verbrennung der Substanz ein steter Sauerstoffüberschuss befindet, weil sonst unverbrannte Zersetzungsprodukte in die Absorptionsapparate gelangen. Um dieser Möglichkeit vorzubeugen, benutzt J. Marek[3]) als Sauerstoffüberträger eine nur 4—5*cm*

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **45**, 490 und 509.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 517.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **78**, 359.

lange, oxydierte und bis zur Rotglut erhitzte Kupferdrahtnetzrolle, deren Durchmesser um 2 *mm* geringer ist, als derjenige des Verbrennungsrohres. Damit einerseits die Gase sicher durch die Spirale gehen, und andererseits die Spirale die Rohrwandungen nicht berührt, ist die Spirale — besonders an ihren beiden Enden — mit so viel Asbestwolle umwickelt, dass sie im Verbrennungsrohr gut festsitzt. Mit dieser Anordnung erzielte Marek sichere Resultate; die Lebensdauer der Verbrennungsröhren ist nicht geringer als bei dem Dennstedt'schen Verfahren; ein eigentlicher Ofen ist nicht erforderlich, es genügt ein Verbrennungs-»Gestell«; die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes beträgt zirka 30 — 35 *cc* in der Minute. Diese Modifikation erlaubt aber nicht (wie dies bei dem Dennstedt'schen Verfahren möglich ist) die gleichzeitige Bestimmung von Halogenen und Schwefel neben der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Auf diesen Vorschlag Mareks, an Stelle des Platins eine kurze Kupferoxydspirale zu benutzen, erwidert Dennstedt[1]) mit Folgendem: Der Ersatz des Platins durch Kupferoxyd bedeutet entschieden einen Rückschritt; Platin oder Palladium wirken mehr durch Beschleunigung der Reaktion und durch Erniedrigung der Entzündungstemperatur als durch Aufnahme und Übertragung von Sauerstoff, deshalb kann man ihre Wirkung durch feine Verteilung, das ist durch Vergrösserung der Oberfläche, steigern. Dagegen ist Kupferoxyd mehr ein Sauerstoffüberträger, dessen Wirksamkeit allein durch Vergrösserung der Masse erhöht werden kann; eine »Verdünnung« des Kupferoxydes durch Asbest nach Lippmann und Fleissner ist deshalb widersinnig. Andererseits kommt man aber, wie Marek richtig angibt, und was Dennstedt'schon 1903 in Berlin mitteilte, wenn man im Sauerstoffstrome verbrennt, mit sehr wenig Kupferoxyd aus, vorausgesetzt, dass nur Vergasung der Substanz und Sauerstoffstrom richtig aufeinander eingestellt sind. Es bleiben aber alsdann alle Nachteile des Kupferoxydes bei der Verbrennung halogen- und schwefelhaltiger Körper bestehen. —

Über Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse, nämlich den Dennstedt- und den Heraeus-Ofen berichtet D. Holde[2]). Der elektrische Ofen von Heraeus ist für die Verbrennung mit Kupferoxyd nach Liebig bestimmt. Zur Erhitzung des Rohres dienen zwei von einander unabhängig bewegliche und regulier-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **78**, 570.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 1615.

bare Heizkörper, ein grösserer zum Erhitzen des Kupferoxydes und ein kleinerer zum Verbrennen der Substanz. Die Heizkörper stellen hohle, aussen mit starker Asbestschicht, innen mit Tonrohr ausgefütterte Zylinder dar; um das Tonrohr ist in Spiralen eine Platinfolie gewickelt, welche, mit den Stromzuführungsdrähten verbunden, das eigentliche Heizprinzip darstellt. Zweckmässig werden beide Heizkörper mit je einem Vorschaltwiderstand versehen.

Die Ökonomie des Ofens ist eine sehr günstige. Die Anschaffungskosten betragen zirka 200—230 Mark; Reparaturen kommen bei richtiger Behandlung nicht vor; die Kosten einer Verbrennung betragen zirka 40—60 Pfennig. Alle, selbst leicht flüchtige Substanzen können mit Sicherheit verbrannt werden. Günstige Wärmeausnutzung, Gefahrlosigkeit und Sauberkeit sind die weiteren Vorzüge des neuen Ofens.

Die Dennstedt'sche Methode gab dem Verfasser im allgemeinen sichere und genaue Resultate, bestimmte Substanzen aber, wie Zimmtsäure, Anthrachinon, Benzol, führten bei der »Schnellmethode« — Verbrennungsdauer 25—30 Minuten — manchmal zu Fehlanalysen. Bei solchen Substanzen ist das richtige Verhältnis von Sauerstoffstrom und Vergasung der Substanzen schwer zu erreichen; bei langsamer Verbrennung — in $2\,^1/_2$—3 Stunden — erhält man aber auch hier richtige Resultate. Holde regt daher an, dass Dennstedt in einer Neuauflage seiner Anleitung leicht und sicher zu handhabende, klar abgegrenzte Vorschriften für die Versuchsausführung geben möge.

Auf diese Kritik Holde's erwidert Dennstedt eingehend[1]). Zunächst empfiehlt er, die »Schnellmethode« erst dann anzuwenden, wenn man die Methode der langsamen Verbrennung sicher beherrscht. Sodann wird besonders die Methode der doppelten Sauerstoffzuleitung[2]) empfohlen, die für alle Körper — mit Ausnahme der sehr leicht flüchtigen — anwendbar ist, und die so leicht zu handhaben ist, dass Fehlanalysen kaum vorkommen können. Dann beschreibt Dennstedt nochmals die wichtigsten Punkte der Methode und stellt ein baldiges Erscheinen der Neuauflage seiner Anleitung in Aussicht.

Fr. v. Konek[3]) gibt gleichfalls seine Erfahrungen mit dem elektrischen Ofen von Heraeus bekannt. Seit $3\,^1/_2$ Jahren hat er mit

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 1623.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 3730. Vergl. den Anfang des Referates.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 2263.

diesem Ofen die besten Resultate erzielt, so dass er den Ofen nur empfehlen kann. Auf die einzelnen praktischen Ratschläge des Verfassers kann hier nur verwiesen werden.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Die Bestimmung der organischen Substanz mit Kaliumpermanganat in sauren und alkalischen Flüssigkeiten hat C. Alberto Garcia[1]) studiert und kommmt hierbei zu folgenden Resultaten:

Bei Bestimmung der organischen Substanz in einer alkalischen Lösung wird bei Gegenwart von freiem Ammoniak, welches sich in der Flüssigkeit befindet oder auch bei der Reaktion sich bilden kann, dieses zu salpetriger Säure oder Salpetersäure oxydiert, wodurch ein Mehrverbrauch an Permanganat bedingt ist.

Ausser den im Wasser vorhandenen Ammoniumsalzen bewirkt auch der Stickstoff der stickstoffhaltigen organischen Substanzen eine Erhöhung des Kaliumpermanganatverbrauches, indem dieser durch Einwirkung des Permanganats und des Alkalis — gleichgiltig ob Ätzkali oder Bikarbonat — in Form von Ammoniak in Freiheit gesetzt wird.

Es erklärt sich hieraus auch die Tatsache, dass bei Bestimmung der tierischen organischen Substanz durch Bildung von albuminoidem Ammoniak in alkalischer Lösung höhere Werte gefunden werden als in saurer.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von Amidosäuren hat V. Stanek[2]) ausgearbeitet. Der Verfasser benutzt die Reaktion von Amidosäuren, mit salpetriger Säure freien Stickstoff zu liefern, zur quantitativen Bestimmung dieser Säuren.

Man bereitet eine Lösung von Natriumnitrit in rauchender Salzsäure und filtriert von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Das Filtrat ist orangegelb gefärbt und kann mit einer gesättigten und mit Salzsäure angesäuerten Kochsalzlösung ohne Zersetzung gemischt werden.

Mit Amidosäuren entwickelt die Lösung Stickstoff neben geringen Mengen Stickstoffoxyd. Die Zersetzung ist quantitativ. Man führt die Bestimmung im Kohlensäurestrome aus, entfernt die Kohlensäure durch Kalilauge und das Stickstoffoxyd durch eine alkalische Permanganatlösung, während der Stickstoff gemessen wird.

---

[1]) Chem. News **93**, 295.

[2]) Roypravy české akademie pro vědy, slovesnost a umění **13**, 38; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 48.

Über eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Hydroxylamins hat L. J. Simon[1]) gearbeitet.

Bei der direkten Bestimmung des Hydroxylamins, respektive seiner Salze, mit Kaliumpermanganat schwankt der Permanganatverbrauch in weiten Grenzen, teilweise bedingt durch die Natur der zur Anwendung kommenden Salze. Fügt man aber zu der neutralen Lösung eines Hydroxylaminsalzes, zum Beispiele des Nitrates, die nach der Gleichung

$$2\,NH_2OH \cdot HNO_3 + C_2O_4Na_2$$
$$= 2\,NaNO_3 + (NH_2OH)_2\,C_2H_2O_4$$

berechnete Menge Dinatriumoxalat, so erhält man bei der Titration einen sehr scharfen Umschlag. Die Reaktion verläuft scharf im Sinne der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 4\,(NH_2OH)_2\,C_2H_2O_4$$
$$= 2\,MnC_2O_4 + 2\,KHC_2O_4 + N_2O + 6\,N + 15\,H_2O;$$

es entspricht demnach unter diesen Bedingungen 1 Molekül Hydroxylamin 0,25 Molekülen Kaliumpermanganat. Ebenso verhalten sich das Sulfat und das Chlorhydrat, nicht aber das Phosphat und das Arseniat.

Durch Versuche mit wechselnden Mengen Dinatriumoxalat, deren Resultate der Verfasser graphisch durch eine Kurve veranschaulicht, ergaben sich folgende Erscheinungen:

Versetzt man das Hydroxylaminnitrat mit einem Überschuss an Dinatriumoxalat, so verhält sich das Nitrat wie reines Hydroxylaminoxalat. Das überschüssige Dinatriumoxalat setzt jedoch das Reduktionsvermögen des Hydroxylaminoxalats herab, wodurch ein Fehler bis zu 3,3 % entstehen kann.

Fügt man aber weniger als $^1/_2$ Molekül Natriumoxalat hinzu, so verläuft die Reaktion so, als ob alles Oxalat in Hydroxylaminoxalat verwandelt wäre und als ob dieses Salz und das überschüssige Nitrat unabhängig von einander, jedes nach den für sie geltenden Gesetzen, in neutraler Lösung das Permanganat reduzierten.

Diese Erscheinung beruht auf zwei entgegengesetzten, sich aber nicht ausgleichenden Ursachen.

Einerseits vermindert der nicht scharfe Eintritt des Umschlages beim Ende der Titration das Resultat, andererseits wirkt das bei der

---

[1]) Comptes rendus **140**, 724.

Reaktion entstehende Monokaliumoxalat als Säure auf das Reduktionsvermögen des Nitrates ein und erhöht dieses.

Bei der praktischen Anwendung lässt sich das Resultat dadurch verbessern, dass man zwei Bestimmungen ausführt, die eine mit überschüssigem Dinatriumoxalat, die andere mit einem geringeren Zusatz.

Der Mittelwert der erhaltenen Resultate dürfte dann dem wirklichen Gehalt bis auf 1 % genau entsprechen.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch beschrieb M. Ballo.[1]) Dasselbe erfordert weniger Zeit, als die auf Sedimentierung beruhende Methode von Renk. Die Milch wird, ohne sie zuvor sedimentieren zu lassen, durch eine nach Art eines gewöhnlichen Filters gefaltete Müllergaze filtriert. Der Verfasser verwendet hierzu die feinste Gaze, und zwar Nummer 18 bis 20. Das Gazefilter wird in einen gerippten Trichter gestellt und mit Wasser angefeuchtet; dann wird die Milch aufgegossen, welche sehr rasch durchläuft. Der auf dem Filter angesammelte Schmutz wird, wie bei dem Renk'schen Verfahren weiter behandelt, nämlich mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und entweder auf dem Filter getrocknet oder in ein gewogenes Gefäss mittels Federfahne hineingebracht oder, so lange er noch nass ist, mit etwas Wasser in eine Platinschale gespült, eingedunstet, getrocknet und gewogen.

Zur Prüfung der Genauigkeit der neuen Methode rührte der Verfasser gewogene Mengen getrockneten und gepulverten Kuhkots in schmutzfreie Milch ein und erhielt alsdann 92,1 bis 94,6 % der angewandten Menge wieder. Der praktisch nicht in Betracht kommende kleine Verlust ist auf den Gehalt des Kuhkotes an ätherlöslichen Bestandteilen zurückzuführen. Nach Renk's Verfahren wurden bei solchen Versuchen nur 61.1 bis 89,3 % der Einwage zurückgefunden.

---

[1]) Österreichische Chemiker-Zeitung 7, 101.

In der Kakaobutter konnte J. Klimont[1]) gemischte Glyzeride nachweisen. Dieselben wurden auf dem Wege der Kristallisation unter Benutzung von Azeton als Lösungsmittel isoliert. Die Versuche lieferten den Beweis, dass Kakaobutter, entgegen der bisherigen Ansicht, kein Gemenge von Tristearin, Tripalmitin und Triolein ist, dass sie vielmehr Tristearin und Tripalmitin nur akzessorisch enthält. Der Hauptsache nach besteht sie aus einem gemischten Stearin-Palmitin-Ölsäure-Glyzerid neben anderen gemischten Glyzeriden niedriger molekularer Fettsäuren, zum Beispiel vielleicht Myristin-Palmitin-Ölsäure-Glyzerid.

Koffeïnbestimmung im Kaffee. J. Katz[2]) beschrieb ein Verfahren, das nach seinen Angaben von den beiden Fehlerquellen der üblichen Koffeïnbestimmungen frei ist. Bei diesen entgehen einesteils kleine Mengen Koffeïn der Bestimmung, andernteils wird oft ein sehr unreines Koffeïn gewogen; letzteres gilt namentlich für gebrannten Kaffee.

Der Verfasser nimmt die Bestimmung in gebranntem und gemahlenem Kaffee in folgender Weise vor. 10 *g* des Pulvers werden mit 200 *cc* Chloroform und 10 *cc* Ammoniakflüssigkeit eine halbe Stunde lang in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Absetzen werden durch ein Sander'sches Zigarettenfilter 150 *cc* Chloroformlösung abfiltriert. Aus dieser wird das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 *cc* 0,5-prozentiger Salzsäure und einigen Kubikzentimetern Äther übergossen, der Äther nach Zusatz von etwa 0,5 *g* festem Paraffin im Wasserbade weggekocht und die Flüssigkeit bis zum völligen Schmelzen des Paraffins erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit durch ein genässtes Filter filtriert, der Rückstand noch zweimal mit je 10 *cc* 0,5-prozentiger Salzsäure erwärmt und die Flüssigkeit nach dem jeweiligen Erkalten zu dem ersten Filtrat filtriert. Die vereinigten Flüssigkeiten werden alsdann im Katz'schen Perforator zwei Stunden lang mit Chloroform extrahiert, das Chloroform wird verdampft und der Rückstand als Rohkoffeïn gewogen.

Das Rohkoffeïn wird auf dem Wasserbade in 10 *cc* Wasser gelöst (unter Zugabe von einigen Tropfen Äther, die man wieder wegkochen lässt), die heisse Flüssigkeit mit 3 *cc* einer Aufschüttlung von Blei-

---

[1]) Monatshefte für Chemie **23**, 51.
[2]) Archiv der Pharmazie **242**, 42.

hydroxyd in Wasser (1:20) versetzt und weitere 10 Minuten erwärmt. Darauf wird die trübe Mischung in der Wärme mit etwa 0,2 *g* gebrannter Magnesia versetzt, zum Erkalten hingestellt, filtriert und der Filterrückstand mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird von neuem im Katz'schen Perforator zwei Stunden lang mit Chloroform extrahiert; das Chloroform wird abdestilliert und das Koffeïn, das nur noch sehr schwach gefärbt ist, als Reinkoffeïn gewogen.

Der Verfasser untersuchte nach dieser Methode auch den Gehalt der Kaffeeaufgüsse an Koffeïn und fand, dass, je nach der Herstellungsweise derselben, 60 bis 96 % des in den gerösteten Bohnen enthaltenen Koffeïns in den Aufguss übergehen.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser empfiehlt G. Frerichs[1]). Dasselbe beruht darauf, dass sich die im Wasser vorkommenden Nitrate durch Salzsäure sehr leicht in Chloride umwandeln lassen, und dass ein Überschuss an Salzsäure schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt wird. Man hat also weiter nichts nötig, als den ursprünglichen Gehalt an Chloriden zu titrieren, mit Salzsäure zur Trockne einzudampfen und wieder mit Silbernitrat zu titrieren. Vorausgesetzt ist hierbei natürlich die Entfernung der Karbonate, da die Kohlensäure ebenfalls durch Chlor ersetzt wird und als Salpetersäure mit bestimmt werden würde.

Um die Karbonate des Kalziums und Magnesiums, sowie auch Eisen- und Aluminiumverbindungen und die geringen Mengen von Silikaten zu entfernen, hat man nur nötig, das Wasser zur Trockne zu verdampfen und den Abdampfrückstand, dessen Menge man in der Regel ja auch bestimmt, mit Wasser zu behandeln. Bei Gegenwart von Alkalikarbonaten fügt man dem Wasser etwas Chlorkalzium oder Chlorbaryum hinzu, bestimmt die nun vorhandene Menge Chlor, dampft zur Trockne ein und verwendet den kalten Auszug des Abdampfrückstandes zur Bestimmung der Salpetersäure.

Ist die ursprünglich vorhandene Menge Chlor sehr gross, etwa mehr als 300 *mg* in 1 *l* Wasser, so ist es zweckmäfsig, den grössten Teil des Chlors durch fraktionierte Fällung mit Silbersulfat zu entfernen. Man setzt dann auf je 1 *mg* Chlor 4 *mg* Silbersulfat dem Wasser zu: es bleibt dann etwa der zehnte Teil des ursprünglich vorhandenen Chlors im Wasser zurück.

---

[1]) Archiv d. Pharmazie **241**, 47.

Behufs praktischer Durchführung der Methode orientiert man sich zunächst mit Hilfe der Diphenylaminreaktion über die Menge der vorhandenen Salpetersäure. Bei starker Blaufärbung nimmt man 100 *cc* Wasser in Arbeit, bei schwächerer entsprechend mehr. Das Wasser wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Unlösliche abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit 50 *cc* Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis kein stechender Geruch mehr bemerkbar ist. Hierbei hat man auch darauf zu achten, dass sich am inneren Rande der Schale kein feuchter Beschlag befindet, weil ein solcher noch Salzsäure enthalten würde. Zur Sicherheit kann man auch die Schale noch einige Zeit in einem Trockenschrank bis 100° erhitzen. Darauf löst man den Abdampfrückstand in etwa 30 bis 50 *cc* Wasser und überzeugt sich nun zunächst davon, dass alle Salpetersäure entfernt ist, indem man einen Tropfen der Lösung mit Diphenylamin-Schwefelsäure zusammenbringt. In den seltensten Fällen wird ein nochmaliges Eindampfen mit Salzsäure erforderlich sein.

Ist keine Salpetersäure mehr nachweisbar, so titriert man direkt in der Porzellanschale unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator. Gleichzeitig verdampft man 50 *cc* derselben Salzsäure zur Trockne und bestimmt im Rückstande das Chlor. Zur Titrierung benutzt man zweckmäfsig eine Silberlösung, von der 1 *cc* 1 *mg* Chlor entspricht.

Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Zitratmethode berichtet V. Schenke[1]). Die Zitratmethode ist bekanntlich eine Kompensationsmethode; der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat enthält einerseits gewisse Verunreinigungen, die mit zur Wägung kommen, andererseits ist er in Ammoniumzitrat nicht ganz unlöslich[2]). Der fast vollkommene Ausgleich dieser Fehlerquellen bei der Analyse der in Wasser löslichen Phosphorsäureverbindungen, wie sie in den Superphosphaten und aufgeschlossenen Knochenmehlen vorkommen, ist durch die Praxis belegt worden. In diesen Fällen wird das Mengenverhältnis zwischen Zitronensäure und freiem Ammoniak in der Zitratlösung bei der Analyse kaum geändert, da die wässrige Lösung der Superphosphate nur eine ganz schwach saure Reaktion aufweist.

[1]) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **62**, 1.

[2]) Über diese Löslichkeit vergleiche Bolis, Chemiker-Zeitung **27**, 1151; R Sorge, Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, S. 393.

Anders liegt das in allen den Fällen, wo Mineralsäuren zur Herstellung der zu untersuchenden Lösungen benutzt werden, also bei der Analyse von Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten, die mit Königswasser oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden, bei Thomasschlacken, die mit Schwefelsäure in Lösung gebracht werden, oder bei der Bodenanalyse, bei der salzsaure Auszüge zur Verwendung gelangen. In allen diesen Fällen hat der Verfasser versucht, 50 *cc* der sauren Phosphatlösung mit konzentriertem Ammoniak nahezu zu neutralisieren, schnell abzukühlen, mit 50 *cc* Märcker'scher Zitratlösung und 25 *cc* Magnesiamixtur zu versetzen, eine halbe Stunde lang auszurühren und dann die Untersuchung in üblicher Weise zu beenden. Derart wurden dieselben Ergebnisse erhalten, wie nach der Molybdänmethode, während die gewöhnliche Zitratmethode [1]) (ohne Neutralisation des Aufschlusses) niedrigere Resultate ergab. Der Minderbefund betrug bei Knochenmehlen und Thomasschlacken durchschnittlich 0,3 %; bei der Bodenanalyse wurde nach der gewöhnlichen Zitratmethode oft gar kein Niederschlag erhalten, wenn die beschriebene Modifikation oder die Molybdänmethode noch deutlich wägbare Mengen lieferte.

Bestimmung der Salpetersäure im Boden. E. Gutzeit [2]) tritt der Angabe von Buhlert und Fickendey [3]) entgegen, nach der bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Boden die Methode von Ulsch zu kleine Werte ergebe, wenn man auf das zeitraubende Ausfällen der löslichen Humussubstanzen verzichte. Des Verfassers Versuche ergaben im Gegenteil, dass von 25 *mg* Nitratstickstoff bei Gegenwart der Humuskörper 23,3 und 23,4 *mg* wiedergefunden wurden, während nach dem Ausfällen der Humuskörper (durch Kochen mit Kalkmilch, Abfiltrieren, Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure, Erhitzen und Abfiltrieren) nur 13,9 und 15,4 *mg* gefunden wurden. Ein grosser Teil der Salpetersäure ist also mit den Humuskörpern und dem Kalk eine schwer lösliche Verbindung eingegangen.

---

[1]) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **41**, 337.
[2]) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **65**, 217.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 190.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung von Drogen und den daraus dargestellten Körpern liegen eine Anzahl Abhandlungen vor, über die ich im Nachfolgenden berichte.

A. Panchaud[1]) hat im Auftrage der schweizerischen Pharmakopöekommission unter Leitung von Hartwich eine sehr ausführliche kritische Untersuchung über die Wertbestimmung alkaloidhaltiger Drogen und Extrakte ausgeführt. Der Verfasser ist von der bekannten Methode C. C. Keller's ausgegangen, die er systematisch nach verschiedenen allgemeinen Gesichtspunkten und nach ihrer Anwendbarkeit für die einzelnen Drogen geprüft hat. Panchaud hat folgende Drogen untersucht: Cortex Chinae, Rhizoma Hydrastis, Rhizoma Veratri, Radix Gelsemii, Semen Colchici, Folia Belladonnae, Folia Hyoscyami, Folia Aconiti, Folia Coca und Folia Digitalis; weiter hat er sich mit der Siedler'schen Methode der Koffeïn-Bestimmung beschäftigt. Auf die Resultate, welche der Verfasser bei seinen ausgedehnten Untersuchungen erhalten hat, kann ich hier nicht näher eingehen, sondern muss auf das Original verweisen.

C. Reichard[2]) kritisiert in einer längeren Abhandlung die von E. Merck[3]) besprochenen Methoden der Morphinbestimmung im Opium und bespricht ausführlich seine eigene Methode[4]), die bekanntlich darin besteht, ein Silbersalz durch Morphin zu reduzieren und das reduzierte Silber zu wägen. Reichard behauptet nicht, dass die von ihm vorgeschlagene Methode der Morphin-Bestimmung vollkommen einwandfrei sei, hofft sie aber so ausgestalten zu können, dass sie als die bessere zu betrachten ist. Der Verfasser betont mit Recht, dass die Reduktionsmethode nicht an dem Fehler leidet, welcher allen bisherigen Methoden, auch der des D. A. B. IV, anhaftet, an dem Verluste, welcher durch die geringe Löslichkeit des gefällten Morphins in Wasser und Ammoniak hervorgerufen wird. Bei der Reduktionsmethode fällt diese natürliche Fehlerquelle fort, weil sie das Morphin nicht durch irgend ein Fällungsmittel abscheidet und weil alles in der Opiumlösung

---

[1]) Pharm. Zentral-Halle **45**, 727.
[2]) Chemiker-Zeitung **26**, 1095
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 648.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **45**. 653.

vorhandene Morphin auf das Silbersalz reduzierend wirkt; schliesslich ermöglicht es diese Methode, metallisches Silber zu glühen, wobei etwa mit dem Silber niedergerissene organische Substanz zerstört würde.

N. A. Orlow[1]) hat Untersuchungen über die Reduktion der Jodsäure durch Morphin in saurer Lösung angestellt. Das Verhalten von Morphin gegen Jodsäure ist schon lange bekannt, weshalb man auch versucht hat, auf dieses Verhalten eine quantitative Bestimmung des Morphins zu gründen. Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dass die Reaktion zwar sehr empfindlich ist, aber ungleichmäfsig verläuft; sie ist abhängig von der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und von der Menge der vorhandenen Säure. Während konzentrierte Morphin-Lösungen bei der Einwirkung auf Jodsäure sofort Jod ausscheiden, geht dies bei schwachen Lösungen erst bei längerem Stehen, schneller beim Ansäuern mit Schwefelsäure und noch schneller beim Erhitzen vor sich. Orlow benutzte bei seinen Versuchen eine Lösung von Morphin in verdünnter Schwefelsäure mit 0,5 % Alkaloidgehalt. Der Verfasser führte seine Versuche in folgender Weise aus: Zu einer sauren Morphinlösung von oben angegebener Konzentration setzt man 10—20 *cc* Zehntel-Normal-Jodsäure und 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), kocht auf und titriert alsdann mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung. Für 5 *cc* Zehntel-Normal-Jodsäurelösung brauchte der Verfasser in kochender Lösung 2,3 *cc* Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, in kalter Lösung fast das Doppelte. Bei 15 bis 20 Minuten langem Kochen der Lösung scheiden sich unter gleichen Bedingungen gleiche Mengen Jod aus, doch schwankt die Jodabscheidung unregelmäfsig. Aus den besprochenen Versuchen geht hervor, dass die erwähnte Methode zur quantitativen Bestimmung des Morphins nicht angewandt werden kann, weil die Reaktion in verdünnten Lösungen unvollständig verläuft und die Abscheidung von freiem Jod in keinem bestimmten Verhältnisse erfolgt. Es ist wahrscheinlich, dass sich das abgeschiedene Jod zum Teil mit dem Morphin verbindet und gelb gefärbte Produkte gibt.

E. Gabutti[2]) bespricht eine neue Farbenreaktion von Morphin und Codeïn, welche sich auf das Verhalten der beiden Alkaloide in schwefelsaurer Lösung gegen Chloral oder Bromal in der Wärme gründet. Zur Ausführung der Reaktion erwärmt man die Alkaloide

---

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, R. 84.

[2]) Chemiker-Zeitung **27**, R. 268.

mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, bis sich eine schwach rosa Färbung zeigt; setzt man nun eine kleine Menge Chloral oder Bromal zu und mischt unter Erwärmen mit einem Glasstabe, so zeigt Morphin eine violette, Codeïn eine glänzend blaugrüne Farbe.

Die deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung[1]) berichtet über den Nachweis von Apomorphin in Morphinhydrochlorid. Das D. A. B. IV sagt über diesen Nachweis: 5 *cc* der wässerigen Lösung des Morphinhydrochlorids (1 = 30) geben auf Zusatz von 1 Tropfen Kaliumkarbonatlösung sofort oder nach wenigen Sekunden eine rein weisse, kristallinische Ausscheidung, welche auch keine Färbung erleidet bei Berührung mit der Luft und alsdann auch damit geschütteltes Chloroform nicht rötlich färbt. Das hier mitgeteilte Verfahren soll nach den besprochenen Versuchen wenig empfindlich sein; um es empfindlicher zu gestalten, soll man die Kaliumkarbonatlösung durch eine solche von Kaliumdichromat, welche 5 Prozent des Salzes enthält, ersetzen. Man führt die Reaktion in folgender Weise aus: 5 *cc* der Morphinlösung versetzt man mit einem Tropfen Kaliumdichromatlösung und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform aus, eine rötlich-violette Färbung des Chloroforms zeigt die Anwesenheit von Apomorphin an; ein Gehalt von 0,03 % Apomorphin im Morphinhydrochlorid soll genügen, um es auf die angegebene Weise nachweisen zu können.

Zur Prüfung des offizinellen Chininsulfats auf isomere Basen schreiben viele Pharmakopöen die Kerner'sche, manche auch die Modifikation dieser Methode von Weller vor. Die Ansprüche, welche die Arzneibücher verschiedener Länder an die Reinheit der Chininsalze stellen, sind sehr verschieden und kommen in den verschiedenen Mengen Ammoniakflüssigkeit zum Ausdruck, welche gestattet sind, um den bei den genannten Methoden erhaltenen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Anton Altan[2]) hat nun das Kerner-Weller'sche Verfahren der Chininprüfung einer kritischen Prüfung unterzogen und fasst die Resultate seiner Versuche in folgenden Sätzen zusammen:

1. Vor Ausführung der Kerner-Weller'schen Probe muss stets die Wasserbestimmung des Chininsulfats vorgenommen werden. Der Ausdruck »bei 40—50 ° vollständig verwittern gelassen« soll in folgender Weise ersetzt und erläutert werden: Hat das Chininsulfat

---

[1]) Pharm. Praxis; durch deutsch-amerik. Apotheker-Zeitung **23**, 150.

[2]) Apotheker-Zeitung **18**, 439; vom Verfasser eingesandt.

einen normalen Kristallwassergehalt (etwa 15 Prozent), so lasse man ein mehr als 2 *g* betragendes Quantum in einem Trockenschranke bei 40—50 ° zwei Stunden verwittern und wäge hiervon dann 2 *g* zur Analyse ab. Ist jedoch das Chininsulfat schon verwittert, was eine Wasserbestimmung leicht ergibt, so lasse man es bei 40—50 ° so lange stehen, bis das Salz nur noch 4,6 bis 5 Prozent Wasser enthält.

2. Das spezifische Gewicht des zur Titration verwandten Ammoniaks soll mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Wage bei 15 ° bestimmt werden.

3. Wenn die Temperatur des Filtrates wie auch des Ammoniaks während und nach Beendigung der Probe mehr als 15 ° beträgt, so sind je für 1 ° über 15 ° als Korrektur 0,5 *cc* von den verbrauchten Kubikzentimetern Ammoniak in Abzug zu bringen.

4. Es würde sich empfehlen, den Maximalverbrauch an Ammoniak auf 4,5 *cc* festzusetzen, wie es die neue kroatische Pharmakopöe getan hat, um die durch die Absorptionsfähigkeit des Filtrierpapiers mitunter bedingten Fehler auszugleichen.

Wald. Hille[1]) berichtet in einer sehr umfangreichen und interessanten Abhandlung über die Bestimmung des Chinins in Gemischen der Chinaalkaloide, in der Chinarinde und den daraus hergestellten galenischen Präparaten. Der Verfasser geht von der Ansicht aus, dass es zur Wertbestimmung der Chinarinden heute nicht mehr genügt, den Gesamtalkaloidgehalt dieser Drogen festzustellen, sondern es wünschenswert ist, eine einfache aber doch genaue Methode zu finden, die es ermöglicht, in kurzer Zeit eine möglichst genaue Chininbestimmung in den Chinarinden auszuführen. Die wichtigsten Chinaalkaloide sind neben dem Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Das Mengenverhältnis, in dem die genannten hauptsächlichsten Chinaalkaloide in den Chinarinden vorkommen, ist ein sehr variabeles, und es werden, so lange das D. A. B. keinen Minimalgehalt an Chinin vorschreibt, immer chininarme Rinden in der Pharmazie Verwendung finden.

Um seinen Zweck zu erreichen, hat nun der Verfasser folgende Methoden der Chininbestimmung einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen.

---

[1]) Archiv d. Pharm. **241**, 54.

1. Die Trennung der verschiedenen Chinaalkaloide durch Behandeln mit Aether[1]) ist die älteste Methode, sie besteht einfach darin, dass man 0,5 *g* Chinaalkaloide mit etwa 20 *cc* Aether einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen lässt, die Flüssigkeit alsdann in ein gewogenes Schälchen filtriert. das Filter mit wenig Aether nachwäscht, den Aether verdunstet und nach dem Trocknen bei 100° wägt. Die Gewichtszunahme des Schälchens soll der Menge des in dem Alkaloidgemisch enthaltenen Chinins entsprechen.

2. Die Herapathitmethode von de Vrij[2]). Das zuerst im Jahre 1872 von de Vrij ausgearbeitete Verfahren gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des Chinins und Chinidins und die Schwerlöslichkeit des Cinchonins und Cinchonidins in Aether, ferner auf die grosse Löslichkeit des Jodsulfates des Chinidins und die schwache Löslichkeit des Chininjodsulfates (des Chininherapathits) in Alkohol.

3. Die Oxalatmethode von Shimoyama[3]).

4. Die Polarisationsmethode.

5. Das Verfahren von P. Carles[4]) erscheint dem Verfasser wegen seiner grossen Einfachheit für die Praxis besonders brauchbar.

6. Die Tartratmethode. Die Schwerlöslichkeit der Tartrate des Chinins und Cinchonidins gegenüber der Leichtlöslichkeit der Tartrate des Chinidins und Cinchonins wurde wohl zuerst von Moens[5]) zur Trennung der Chinaalkaloide benutzt, aber erst J. H. Schmidt[6]) hat diese Methode so verbessert, dass sie brauchbar ist.

7. Die Einwirkung von Jodkalium auf die Lösungen von Chinaalkaloidsalzen. Der Verfasser konnte eine Trennung des Chinins von den Nebenalkaloiden mittels der Hydrojodide nicht erzielen.

8. Hille versuchte alsdann die Nitroprussidsalze der Chinaalkaloide zu deren Trennung zu benutzen. Aus den Versuchen geht hervor, dass man das Nitroprussidnatrium nur dann zur quantitativen Bestimmung des Chinins heranziehen kann, wenn das Alkaloidgemisch über 90 Prozent Chinin enthält.

9. Die Chromatmethode von de Vrij[7]).

---

[1]) Schmidt, Pharm. Chem. **2**, 1537, 1562, 1565 u. 1571.
[2]) Diese Zeitschrift **12**, 320; **20**, 147 u. 309; **21**, 295.
[3]) Archiv d. Pharm. **223**, 209; vergl. diese Zeitschrift **24**, 631.
[4]) Diese Zeitschrift **9**, 497.
[5]) Pharm, Jahresber. 1875 S. 99; vergl. diese Zeitschrift **20**, 144, 308.
[6]) Archiv d. Pharm. **210**, 418; vergl. diese Zeitschrift **32**, 260.
[7]) Archiv d. Pharm. **224**, 1022 u. 1073; vergl. auch diese Zeitschrift **26**, 659.

10. Die Trennungsmethode mit Hilfe der benzolthiosulfosauren Salze der Chinaalkaloide lieferte dem Verfasser keine brauchbaren Resultate.

11. Die quantitative Bestimmung des Chinins mit Hilfe von Aether, welcher mit den Nebenalkaloiden gesättigt ist, folglich nur noch Chinin zu lösen vermag. Dieses Verfahren stammt von J. H. Schmidt[1]).

Hille hat nun die Sulfatmethode und das Aetherverfahren zur Bestimmung des Chinins benutzt.

Zur Ausführung der Sulfatmethode übergiesst man 12 *g* feines Chinarindenpulver, welches bei 100° getrocknet ist, in einem Arzneiglase mit 90 *g* Aether und 30 *g* Chloroform, fügt 10 *cc* Natronlauge zu und lässt unter häufigem. kräftigem Umschütteln drei Stunden hindurch stehen. Alsdann fügt man 10 *cc* oder so viel Wasser hinzu, dass sich das Pulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 *g* von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein getrocknetes und gewogenes Kölbchen, verdunstet die Flüssigkeit und trocknet bei etwa 110°. Das Gewicht der Alkaloide soll mindestens 0,5 *g* betragen. Die so erhaltenen Alkaloide bringt man durch Erwärmen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure in Lösung, filtriert, spült das Kölbchen noch dreimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser nach und giesst diese Waschflüssigkeit durch dasselbe Filter. Das klare Filtrat verdünnt man mit Wasser auf etwa 50 *cc* und neutralisiert genau mit Ammoniak in siedender Flüssigkeit. Nach dem Erkalten und sechsstündigen Stehen sammelt man die flockigen Ausscheidungen auf einem gewogenen Filter. Das Filter wäscht man mit 20 *cc* Wasser aus und trocknet bei höchstens 110°; zu dem ermittelten Gewichte addiert man als Korrektur 0,0078 *g* und rechnet durch Multiplikation mit $\frac{648}{746}$ auf Chinin um; man soll mindestens 0,2 *g* erhalten.

Das Aetherverfahren führt man in folgender Weise aus: Man isoliert und bestimmt die Gesamtalkaloide wie bei der Sulfatmethode. Nach dem Wägen der Gesamtalkaloide übergiesst man das Alkaloidgemisch mit 50 *cc* Reagens (siehe unten), verschliesst das Kölbchen, schüttelt

[1]) Diese Zeitschrift **32**, 260.

während einer Stunde häufig um und stellt einen Tag im Keller bei Seite. Alsdann stellt man die Temperatur der Flüssigkeit fest, verdunstet 25 *cc* der klaren Lösung in einem gewogenen Becherglase und trocknet den Rückstand bei 125 bis 135°. Das Gewicht des Rückstandes betrage 0,2 *g*, vermehrt um das Gewicht der bei der abgelesenen Temperatur gelösten Nebenalkaloide. Das oben erwähnte Reagens stellt man in folgender Weise her: Man übergiesst 2,44 *g* Chinidin, 1,45 *g* Cinchonidin und 0,14 *g* Cinchonin mit 96 *g* Aether und 4 *g* Alkohol absolutus. Das Gemisch lässt man unter häufigem Umschütteln bei etwa 20° zwei Tage stehen; nach zweitägigem Stehen im Keller verwendet man die über den Kristallen stehende klare Flüssigkeit als Reagens. Da die Löslichkeit der genannten Alkaloide in dem Aetheralkohol natürlich von der Temperatur abhängig ist, so hat der Verfasser die Menge der Alkaloide, welche in 15 *cc* und 25 *cc* der Lösung enthalten sind, für die Temperaturintervalle von 8 bis 20° ermittelt und in einer Tabelle zusammengestellt, auf die ich hier verweisen muss.

Der Verfasser hat ferner den Gesamtalkaloidgehalt und den Chiningehalt von Extractum Chinae aquosum bestimmt und kritisiert bei dieser Gelegenheit die Prüfungsvorschrift, welche das D. A. B. IV für die Wertbestimmung dieses Präparates gibt, doch muss ich bezüglich dieser Kritik auf das Original verweisen. Im Anschluss hieran bespricht der Verfasser die Wertbestimmung von Tinctura Chinae, Tinctura Chinae composita, Extractum Chinae spirituosum; die Chinin-Bestimmung in diesen Präparaten führte der Verfasser sowohl nach seiner Sulfat-Methode als auch nach seinem Aether-Verfahren aus.

H. M. Gordin[1]) hat das Keller'sche[2]) Verfahren der Strychnin-Bestimmung in Gemischen von Strychnin und Bruzin modifiziert, um einige Fehlerquellen der Methode von Keller auszuschalten. Nach den Angaben von Gordin führt man die Bestimmung des Strychnins in folgender Weise aus: Man löst das Gemisch der Alkaloide (etwa 0,2—03 *g*) unter Erwärmen in 15 *cc* Schwefelsäure von 3 Prozent und versetzt diese Lösung nach völligem Erkalten mit 3 *cc* eines vorher bereiteten und erkalteten Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,42) und Wasser. Nach genau 10 Minuten giesst man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, macht

[1]) Archiv d. Pharm. **240**, 641.

[2]) Zeitschrift d. österr. Apotheker-Vereins 1893, S. 587; vergl. diese Zeitschrift **33**, 491.

die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttelt das Strychnin dreimal mit Chloroform aus; die Chloroformlösung filtriert man durch ein kleines doppeltes Filter in ein gewogenes Kölbchen, fügt 2 *cc* Amylalkohol zu und destilliert die Flüssigkeit vollständig ab. Die letzten Spuren, welche hauptsächlich aus Amylalkohol bestehen, entfernt man durch einen Luftstrom, welchen man über die Öffnung des im Wasserbade stehenden Kölbchens führt. Man trocknet dann etwa zwei Stunden lang bei 135 bis 140 ° und wägt

W. Bickern[1]) hat eine Untersuchung der Casimiroa edulis La Llave ausgeführt, bei welcher er ein Glykoalkaloid erhielt, welches er Casimirin nennt; dieser Körper zeichnet sich dadurch aus, dass er Fehling'sche Lösung reduziert, wenn auch in geringem Maſse; viel stärker wirkt das Alkaloid reduzierend, wenn man es eine halbe Stunde lang mit Salzsäure von 30 % kocht; es ist alsdann vollständig gespalten. Als Identitätsreaktionen für das Casimirin hat der Verfasser folgende mitgeteilt: Die Lösung des Alkaloids in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kaliumdichromat nach 5 Minuten grünlich, nach 12 Stunden schön grün; verwendet man an Stelle von Kaliumdichromat Vanadinsäure, die in konzentrierter Schwefelsäure gelöst ist, so färbt sich die Reaktionsflüssigkeit nach 12 Stunden ebenfalls grün, aber mit mehr gelblichem Ton. Ausser diesem Alkaloid fand der Verfasser noch einen in Aether schwer löslichen Körper, der, wie die Reaktionen ergaben, dem Cholesterin oder dem Phytosterin nahe steht.

Albert Beitter[2]) hat eine pharmakognostisch-chemische Untersuchung von Catha edulis ausgeführt. Flückiger und Gerock[3]) haben 1887 zuerst geringe Spuren eines sehr verunreinigten Alkaloides aus der Pflanze gewonnen, welches sie Katin nannten. Beitter fand in den Harrar-Blättern etwa 0,034 Prozent, in den Aden-Blättern 0,076 Prozent nicht ganz reines Katin. Das Katin gibt nur wenig charakteristische Farbenreaktionen; als einigermaſsen charakteristische Reaktionen führt der Verfasser die folgenden an: Vermischt man die salzsaure Lösung des Katins mit Schwefelsäure, die selenige Säure enthält, so entsteht eine schnell verschwindende, intensiv zitronengelbe

---

[1]) Archiv d. Pharm. **241**, 166.

[2]) Archiv d. Pharm. **239**, 17.

[3]) Contributions to the knowledge of Catha edulis. Year-Bock of Pharm. 1887, S. 430.

Zone; wendet man eine chromsäurehaltige Schwefelsäure an, so tritt eine gleichfalls schnell verschwindende Violettfärbung auf. Ausser dem Alkaloid hat Beitter noch einen Gerbstoff, einen zuckerhaltigen Bestandteil, ätherisches und fettes Oel aus den Blättern dargestellt und untersucht.

Georg Heyl[1]) berichtet über das Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Kakteen. Der Verfasser hat folgende drei Kakteen untersucht: Pilocereus Sargentianus Orcutt, Cereus pecten aboriginum Engelm., Cereus gummosus Engelm.

Die Extrakt- und Alkaloid-Bestimmung in den Pflanzenteilen von Pilocereus Sargentianus führte der Verfasser in folgender Weise aus: Je 25 *g* der gepulverten Droge behandelt man in einem Extraktionsapparate so lange mit Alkohol von 96 Prozent, bis er ungefärbt abläuft, verjagt den Alkohol und trocknet bis zum konstanten Gewicht. Es ergaben sich in dem einen Falle 20,8 Prozent, im anderen 21,6 Prozent alkoholisches Extrakt. Die Extrakte lösen sich mit saurer Reaktion zum Teil in Wasser, man filtriert diese Lösung, macht sie mit Ammoniak alkalisch und schüttelt die eine Portion mit Chloroform, die andere mit Aether aus; die Cloroformausschüttelungen ergaben 7,6 Prozent Rohalkaloid, die Aetherausschüttelungen 6,36 Prozent. Der Verfasser nennt das Alkaloid Pilocereïn. Das reine Alkaloid ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petrolaether; aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Base beim Verdunsten amorph wieder ab; mit sehr vielen Alkaloidreagenzien gibt sie Niederschläge. Behandelt man das Pilocereïn mit konzentrierter Salpetersäure, so tritt unter Bräunung Zersetzung ein; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung; mit Erdmann's Reagens gibt es keine Färbung; mit Fröhde's Reagens entsteht sofort eine blaugraue, später gelbliche, endlich grüne Färbung; das salzsaure Salz des Alkaloides färbt Fröhde's Reagens sofort tiefblau. Das Pilocereïn beginnt bei 82 bis 83° zu erweichen, der Schmelzpunkt liegt zwischen 85 und 86°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$.

Aus Cereus pecten aboriginum isolierte der Verfasser ein Alkaloid, welches er Pectenin nennt. Dies Alkaloid ist löslich in Aether; die Aetherlösung hinterlässt das Alkaloid nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als eine schwach bräunlich gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit von

---

[1]) Archiv d. Pharm. **239**, 451.

stark alkalischer Reaktion und eigentümlichem, narkotischem Geruch, welche selbst beim längeren Stehen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nicht fest wurde. Dagegen lässt sich das salzsaure Salz des Pectenins sehr leicht kristallinisch erhalten. Das Hydrochlorid des Pectenins verhält sich bei der Darstellung genau so wie das analoge Salz des Anhalonins; auch der Platingehalt des Platindoppelsalzes der neuen Base stimmte mit dem des Anhalonins überein, so dass der Verfasser anfangs vermutete, das Pectenin sei mit dem genannten Alkaloid identisch, doch ist dies nicht der Fall. Das Pectenin gibt mit Salpetersäure eine charakteristische Reaktion; betupft man eine kleine Menge der Base mit konzentrierter Salpetersäure, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine intensive, braungelbe Färbung auf, die bald in gelbrot übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Pectenin ohne Farbenveränderung, lässt man dann vorsichtig etwas Salpetersäure zufliessen, so entsteht an der Berührungsstelle eine grüne Schicht, die beim Umrühren verschwindet und in gelbrot übergeht.

Die Untersuchung von Cereus gummosus ergab ein Saponin, welches der Quillajasäure ähnlich ist, und welches der Verfasser deshalb Cereïnsäure nennt. Die Cereïnsäure bildet, aus Aether gefällt, ein weisses, amorphes Pulver, welches anfangs milde, dann brennend scharf schmeckt und längere Zeit Kratzen im Halse hinterlässt. In Wasser ist die Säure mit saurer Reaktion leicht löslich, diese Lösung schäumt stark beim Schütteln, noch mehr bei Zusatz von etwas Alkali. Gegen einige Reagenzien verhält sich die Säure in folgender Weise:

In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv rotbrauner Farbe, beim Stehen färbt sich die Flüssigkeit durch Wasseraufnahme vom Rande her schön rosarot. Nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung brauner Flocken. Fröhde's Reagens löst sie mit schwach gelbroter Farbe, die allmählich dunkler wird und schliesslich braune Flocken abscheidet. Löst man Cereïnsäure in etwas Thymol haltender, konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine gelbrote Färbung, die beim gelinden Erwärmen in intensiv rubinrot übergeht. Eine ähnliche Reaktion erhält man mit einer Lösung von α-Naphtol in konzentrierter Schwefelsäure, beim gelinden Erwärmen färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst dunkelrot, welche Färbung allmählich in blau-violett übergeht. Besonders schön tritt die Lafon'sche Reaktion auf. Übergiesst man etwas Cereïnsäure mit Alkohol-Schwefelsäure (1 + 1), so entsteht in der

Kälte eine hellgelbe Flüssigkeit, beim gelinden Erwärmen tritt eine rot-violette Farbe auf. Auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung tritt smaragdgrün auf, welches mit der Zeit intensiver wird, die Flüssigkeit bleibt hierbei immer klar: erst bei längerem Stehen tritt Trübung ein.

Wie aus der Spaltbarkeit beim Kochen mit Mineralsäuren hervorgeht, gehört die Cereïnsäure zu den glykosidischen Säuren.

Zur Bestimmung des Saponins in Cereus gummosus benutzte Heyl die von Christophson angegebene Methode, welche auf der Fällbarkeit des Saponins mit Baryt und auf der sehr geringen Löslichkeit dieses Barytniederschlages in gesättigtem, überschüssigem Barytwasser beruht. Zur Ausführung der Bestimmung arbeitet man in folgender Weise: 10 *g* der fein gepulverten Droge erschöpft man mit relativ grossen Mengen Wasser in der Siedhitze, bis eine Probe der letzten Abkochung beim Schütteln nicht mehr schäumt. Die etwas trüben Flüssigkeiten giesst man durch dichten Flanell und konzentriert zunächst über freiem Feuer, später im Wasserbade auf ein kleines Volumen (etwa 15 *cc*). Diese Lösung versetzt man mit Alkohol von 85 Prozent, filtriert heiss von dem ausgeschiedenen Rückstande ab und kocht diesen so lange mit Alkohol von der angegebenen Stärke aus, als derselbe noch etwas davon löst. Die alkoholischen Auszüge dampft man im Wasserbade zur Sirupkonsistenz ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und fällt mit gesättigtem Barytwasser, hierbei entsteht ein dicker, graugelber Niederschlag, den man nach einiger Zeit auf einem gewogenen Filter sammelt und so lange mit gesättigtem Barytwasser auswäscht, bis das anfangs braungelbe Filtrat farblos abläuft. Den so erhaltenen Saponinbaryt trocknet man bei 110° und wägt. Den Saponinbaryt verascht man darauf in einem Tiegel und glüht den Rückstand so lange, bis er fast weiss ist. Das Gewicht der Asche, von dem des Saponinbaryts abgezogen, ergibt die Menge von Saponin. Heyl erhielt auf diese Weise als Mittel von drei Analysen 24 Prozent Saponin.

H. F. Moschkowitsch[1]) hat eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt, um die Wertbestimmung der Präparate aus den Digitalisblättern auf physiologischem Wege durchzuführen; ich kann auf die Resultate dieser Versuche hier nicht näher eingehen, sondern muss mich mit einem Hinweise auf das Original begnügen.

[1]) Archiv d. Pharm. **241**, 358.

Léger[1]) teilt ein Verfahren zur Bestimmung der Alkaloide in der Granatrinde mit. Der Verfasser verwendet zur Isolierung des Alkaloids gebrannte Magnesia und Chloroform, während das D. A. B. IV zu diesem Zweck Natronlauge und Aether-Chloroform anwenden lässt. Das D. A. B. IV normiert den Gesamt-Alkaloidgehalt der Droge auf 0,413 Prozent, Léger dagegen auf 0,25 Prozent.

Farr und Wright[2]) teilen eine Methode zur Wertbestimmung der Jaborandi-Blätter mit, die in folgender Weise auszuführen ist: Man bereitet aus der Droge mittels Weingeistes von 45 Prozent eine Tinktur (1 : 5); 50 *cc* dieser Flüssigkeit säuert man mit Schwefelsäure an, dampft zur Extraktdicke ein, setzt 30 *cc* Weingeist von 90 Prozent zu und lässt das gut durchgerührte Gemisch eine Stunde stehen; die Flüssigkeit giesst man ab, säuert den Rückstand wieder an, wiederholt die Behandlung mit Alkohol, bringt den Rückstand schliesslich auf das Filter und wäscht mit Alkohol nach; die vereinigten Flüssigkeiten dampft man unter wiederholtem Wasserzusatz ein, bis der Alkohol verjagt ist. Die so erhaltene, wässerige Lösung bringt man in einen Scheidetrichter, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt nach und nach mit 15 *cc* Chloroform aus; den Chloroform-Auszug schüttelt man mit angesäuertem Wasser aus, macht wieder alkalisch und nimmt die reinen Alkaloide mit Chloroform auf; die nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibenden Alkaloide kann man alsdann wägen oder titrieren.

Barral[3]) bespricht einige charakteristische Farbenreaktionen des Pilocarpins; sie treten auf, wenn man eine verdünnte Lösung von reinem Pilocarpin mit nachfolgenden Reagenzien behandelt: Natriumpersulfat, formaldehydhaltige Schwefelsäure, Kaliumpermanganat in Verbindung mit Schwefelsäure, Mandelin'sches Reagens (1 Teil vanadinsaures Ammon zu 200 Teilen Schwefelsäure). Hierbei treten zum Teil auch charakteristische Geruchserscheinungen auf.

Léger[4]) hat ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kokaïns in den Kokablättern ausgearbeitet, indem er zum Ausziehen der Droge gebrannte Magnesia und eine grössere Menge wasserhaltigen Aether anwendet. Diese Methode scheint bei ihrer Extraktionsdauer von

---

[1]) Pharm. Zentral-Halle **46**, 143.
[2]) Zeitschrift d. allgem. össterr. Apotheker-Vereins **53**, 642.
[3]) Pharm. Zentral-Halle **46**, 146.
[4]) Pharm. Zentral-Halle **46**, 145.

12 Stunden und auch in den weiteren Operationen ziemlich langwierig und umständlich zu sein, so dass sie kaum Anwendung finden wird, wenn es sich um schnelle Ermittelung des Kokaïngehaltes handelt.

Garsed[1]) gibt zur Wertbestimmung des Rohkokaïns zwei Methoden an; die eine besteht im wesentlichen darin, dass man die Nebenalkaloide (Cinnamylkokaïn) mittels Kaliumpermanganats in der schwefelsauren Lösung des Rohkokaïns oxydiert; bei dem zweiten Verfahren verseift man das Rohkokaïn direkt und berechnet die Cinnamylsäure aus der Bromaufnahme. Das Truxillin, welches dem Kokaïn noch anhaftet, bestimmt man bei beiden Methoden auf Grund seiner Unlöslichkeit in Wasser. Weiterhin berücksichtigen die Verfahren, dass das Kokaïn der Methylbenzoësäureester des Ekgonins ist, aus dem man die Benzoësäure durch Verseifen abspaltet, titriert und auf Kokaïn umrechnet.

Ed. Dowzard[2]) berichtet über die Wertbestimmung von Insektenpulver. Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dass der Wert der Droge durch den Gehalt an ätherlöslichen Stoffen bedingt wird. Zur Bestimmung des Aetherextraktes behandelt man 2 *g* Insektenpulver mit 50 *cc* Aether unter öfterem Umschütteln zwei Stunden lang, verdampft 25 *cc* der klaren Aetherlösung und wägt nach dem Trocknen. Ein gutes Insektenpulver soll 5 bis 9 Prozent Aetherextrakt liefern.

Durant verlangt 5,25 Prozent Aetherextrakt, bestehend aus ätherischem Oel und Weichharz, der Aetherauszug soll auch nicht durch Chlorophyll grün gefärbt sein; ausserdem soll noch der Feinheitsgrad des Pulvers von wesentlichem Einfluss auf die Wirkung sein.

E. Rupp[3]) schlägt zum Nachweis von Chlor in offizineller Benzoësäure die Beilstein'sche Chlorprobe am Kupferoxydstäbchen vor. Zur Ausführung des Versuches umwickelt man ein Stückchen Kupferoxyd oder ein Stäbchen des Oxydes mit einem Platindraht und glüht so lange in einer nicht leuchtenden Flamme, bis sie farblos brennt. Bringt man nach dem Erkalten auf das Kupferoxyd eine Spur halogenhaltige Substanz und erhitzt in der Flammenspitze, so verbrennt zunächst der Kohlenstoff mit leuchtender Flamme, alsdann tritt eine grüne oder blaugrüne Farbe auf, die von dem verdampfenden Halogenkupfer herrührt. Aus der Dauer der Färbung lässt sich ein Schluss auf die Menge des Halogens ziehen.

---

[1]) Pharm. Zentral-Halle **46**, 145.
[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 445.
[3]) Pharm. Zentral-Halle **41**, 529.

O. Schweissinger[1]) schlägt zur Bestimmung des Harzgehaltes in der Jalappenknolle folgendes Verfahren vor: 10 *g* der fein gepulverten Droge übergiesst man in einem Schüttelzylinder mit 100 *cc* Weingeist, lässt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln bei etwa 30° stehen, dampft 50 *cc* der klaren Lösung im Wasserbade ein, behandelt den Verdampfungsrückstand nach den Angaben des D. A. B., trocknet alsdann und wägt. Nach diesem Verfahren untersucht, zeigte die Droge einen Harzgehalt von 12,0 Prozent, während man nach der Arbeitsweise des D. A. B. nur 9,6 Prozent Harz erhält.

Busse und Fränkel[2]) haben Versuche angestellt, deren Zweck es war, Koniferen-Dammar im offizinellen Dammarharz nachzuweisen; als Untersuchungsmaterial dienten zehn verschiedene Proben, die von Treub, dem Direktor des botanischen Gartens in Buitenzorg (Java), zur Verfügung gestellt waren. Aus den Versuchen ergab sich, dass für den Nachweis von Koniferen-Dammar (Agathis-Dammar) in Gemischen mit echtem Dammar die grössere oder geringere Löslichkeit in Chloroform und die Ammoniakprobe des D. A. B. IV sichere Anhaltspunkte liefern.

Über die Untersuchung von Ammoniacum, Bdellium, Galbanum, Opoponax und Sagapen berichtet Karl Dieterich[3]) in einer ausführlichen Abhandlung, auf die ich aber nur hinweisen kann. Derselbe Autor[4]) hat eine eingehende Untersuchung über südwestafrikanisches Gummi (Kolonialgummisorten aus Angra-Pequena-Hinterland) ausgeführt, auf die ich hier gleichfalls nur hinweisen kann.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Hinsichtlich des Nachweises der Salpetersäure in gerichtlichen Fällen macht G. Fleury[5]) darauf aufmerksam, dass dieselbe im menschlichen Körper verschieden wirkt, manchmal nur oberflächlich, das Epithelium gelb färbend unter Bildung von Xanthoproteïnsäure, manchmal wie bei Muskelfleisch einen Schorf bildend oder das Eiweiss zu einer käsigen Masse gerinnen lassend.

---

[1]) Pharm. Zentral-Halle **42**, 1.
[2]) Pharm. Zentralhalle **43**, 576.
[3]) Pharm. Zentral-Halle 1899 No. 31; vom Verfasser eingesandt.
[4]) Ber. d. deutsch. Pharm. Gesellsch. 1898; vom Verfasser eingesandt.
[5]) Repert. Pharm. **56**, 335; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 839.

Zur Identifizierung der noch unverändert vorhandenen Salptersäure wird das Untersuchungsobjekt mit der dreifachen Menge Alkohol einige Stunden sich selbst überlassen Dann wird filtriert und zu dem Filtrat Kalkhydrat im Überschuss zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen wird die von dem Rückstand getrennte Flüssigkeit eingedampft, der Abdampfungsrest mit 95-prozentigem Alkohol behandelt, filtriert und aus dem Filtrat der Alkohol verjagt. In dem Rückstande, der aus Kalziumnitrat besteht, kann die Salpetersäure bestimmt werden. Bei einem auf diese Weise ausgeführten Versuch fand Fleury den fünften Teil der zugesetzten Salpetersäure wieder.

Zum Nachweis des Arsens. Ein Apparat für die Gutzeitsche Arsenprobe, den W. Kirkby[1]) konstruiert hat, ähnelt dem Geissler'schen Kaliapparat, indem wie bei diesem mehrere Glasbirnen (5) an das zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dienende, birnförmige Glasgefäss angeschlossen sind. Die ersten 3 enthalten 5-prozentige Bleiazetatlösung, und die letzte endet in einen kleinen Kugeltrichter, der mit quecksilberchloridhaltigem Filtrierpapier bedeckt ist. Das Untersuchungsobjekt (5 *cc*) wird mit 10 *cc* arsenfreier Salzsäure versetzt, nach Verdünnen auf 40 *cc* wird metallisches Zink zugefügt. Etwaige Spuren von Schwefelwasserstoff geben sich durch Dunkelfärbung der Bleiazetatlösung zu erkennen.

Bei Gelegenheit einer Prüfung der Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Arsens kommen B. H. P. und A. J. Cownley[2]) zu dem Resultat, dass die Methoden von Reinsch und Marsh wenn auch nicht die empfindlichsten, so doch die sichersten sind. Die Gutzeit'sche Probe ist wohl die empfindlichste, kann aber bei Anwesenheit der minimalsten Spuren Schwefelwasserstoff zu falschen Schlussfolgerungen führen. Ihr Nichteintreten ist allerdings ein starker Beweis dafür, dass Arsen nicht zugegen ist.

A. Ferraro und A. Carrobio[3]) schlagen eine Abänderung des Verfahrens von Bettendorf vor, und zwar in der Weise, dass das Untersuchungsobjekt in dem Reagierzylinder mit 2 bis 4 *cg* Zinn und 10 bis 12 Tropfen konzentrierter Salzsäure erwärmt wird. Die Anwesenheit

---

[1]) Pharm. Journal **12**, 80; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 834.

[2]) Pharm. Journal **12**, 136; durch Zeitschrift f. Unters d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 834.

[3]) Boll. chim. farm. 1905, S. 805; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 610.

von 0,0005 *g* As_2O_3 bewirkt eine intensive Braunfärbung des Gemisches. Steigt der Gehalt an Arsen, so entstehen braunrote Ringe, die aber ebenso wie die Braunrotfärbung bei stärkerem Erhitzen infolge Entweichens von Arsenwasserstoff und Bildung von schwarzem, pulverigem, metallischem Arsen verschwinden. Die Reaktion tritt noch bei $\frac{5}{1000000}$ *g* Arsentrioxyd ein, doch muss man, um die äusserst schwach rötliche Färbung der Flüssigkeit zu erkennen, den Reagierzylinder gegen weisses Papier halten.

Sind Antimonverbindungen zugegen, so fällt sofort metallisches Antimon als schwarzes Pulver nieder und die überstehende Flüssigkeit färbt sich nicht, so dass man mit Hilfe dieser Reaktion auch leicht Arsen neben Antimon nachweisen kann.

Zum Nachweis von Arsen auf mikrochemisch-histologischem Wege hat Justus[1]) ein Verfahren ausgearbeitet. Die zu untersuchende Substanz wird erst mit 4-prozentigem Formalin, dann mit neutralem Schwefelwasserstoffwasser, schliesslich mit Alkohol behandelt, in Zelloidin eingebettet und geschnitten. Nachdem hierauf mittels verdünnter (5- bis 10-prozentiger) Salzsäure das Schwefeleisen entfernt ist, werden die erhaltenen Präparate gefärbt, in Karbolxylol aufgehellt und in Balsam eingeschlossen. Die Anwesenheit von Arsen lässt sich durch die von gebildetem Arsentrisulfid herrührende gelbe Färbung der Gewebe erkennen. Justus fügt noch hinzu, das der grösste Teil des Arsens sich in denjenigen Organen des menschlichen Körpers ansammelt, die nach aussen oder innen absondern, wie Haut, Niere, Leber, Darm.

Eine grössere Arbeit über die Verteilung des Arsens im Körper hat G. Denigès[2]) veröffentlicht. Ich kann auf dieselbe nur hinweisen.

Den Nachweis von Veronal bei Gelegenheit einer damit verursachten Vergiftung haben G. und H. Frerichs[3]) auf folgende Weise geführt. Sie behandelten den Harn bis zur Erschöpfung mit kleinen Mengen Äther, liessen diesen dann verdunsten und kochten den wässerigen Auszug des Rückstandes behufs Entfärbung mit Tierkohle. Aus der hiervon abfiltrierten Lösung resultierten beim Eindampfen Kristalle, die sowohl den Schmelzpunkt als auch die anderen charakteristischen

---

[1]) Dermatol. Zeitschrift Mai 1905; durch Pharm. Zentralhalle 48, 32.
[2]) Annales de Chimie et de Physique 8, 559.
[3]) Archiv d. Pharm. 1906, S. 86; durch Pharm. Zentralhalle 48, 32.

Eigenschaften des Veronals zeigten. In den anderen zur Verfügung stehenden Untersuchungsobjekten — Leber, Milz, Niere, Magen, Teile des Darmes — fanden die Verfasser nur Spuren dieses Giftes.

Zur Bestimmung des Strychnins. E. H. Farr und R. Wright[1]) haben gefunden, dass man Strychnin und Bruzin mit Ferrocyankalium fällen kann. Bruzin scheidet sich leichter bei starkem Schütteln und niederer Temperatur ab. Zur Trennung der beiden Alkaloide dient ihr Verhalten gegen schwach saures (speziell 2.5 % verdünnte Schwefelsäure enthaltendes) Wasser, worin das Strychninferrocyanid fast unlöslich ist, während sich die Bruzinverbindnng leicht darin löst. Man erhält das Strychnin dann durch Behandeln des Niederschlags mit Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform.

Zur Bestimmung und zum Nachweis von Morphin. L. Georges und Gascard[2]) benutzten die Eigenschaften von schwach sauren oder neutralen Morphinlösungen, durch Jodsäure gelb bis rötlichgelb und durch Zusatz von Ammoniak, bis schwach alkalisch, braungelb gefärbt zu werden, zu einer kolorimetrischen Bestimmung kleiner Morphinmengen unter Benutzung des Duboscq'schen Apparats.

Am intensivsten ist die Färbung bei Anwendung von Jodsäure allein nach $^1/_2$ Minute, beim nachherigen Zusatz von Ammoniak nach 2 bis 3 Minuten.[3])

Bei einer Prüfung dieses Verfahrens sowie der anderen gebräuchlichen Reagenzien zum Nachweis von Morphin kamen C. Mai und C. Rath[4]) zu dem Resultat, dass am geeignetsten hierfür das Marquis'sche Reagens[5]) ist. Es besteht aus 2 Tropfen 40-prozentiger Formaldehydlösung und 3 *cc* Schwefelsäure.

Die auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit wird zur Trockene verdampft und zu dem Rückstand 1 *cc* von obigem Reagens hinzugefügt.

Das Eintreten einer tiefvioletten Färbung zeigt die Anwesenheit des Alkaloids an und kann auch im Vergleich mit Normallösungen zur kolorimetrischen Bestimmung derselben benutzt werden. Es gelang den Verfassern, auf diese Weise noch $\frac{3}{100}$ *mg* Morphin zu erkennen.

---

[1]) Pharm. Journal II, 82; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 841.

[2]) Journal de Pharm. et de Chim. (6) **23**, 513; durch Chem. Zentralblatt **77**. II, 172.

[3]) Vergl. hierzu jedoch dieses Heft, S. 464.

[4]) Archiv d. Pharm. **244**. 300; durch Chem. Zentralblatt **77**. II. 1362.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 466 und **45**. 67.

Der Nachweis von Morphin im Harn wird namentlich bei kleinen Mengen dadurch erschwert, dass es nicht mehr als solches in demselben vorhanden ist, sondern als Dehydromorphin, wozu es im Körper oxydiert wurde. Nach Deleanou[1]) löst sich dieses nur in Kalilauge und ammoniakalischem Alkohol. Es färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure olivgrün, mit konzentrierter Salpetersäure orangerot, später in gelb übergehend, mit Eisenchlorid schwach blau, mit konzentrierter Schwefelsäure und Zucker blau, dunkelgrün werdend, mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd ziegelrot.

Beim Nachweis im Harn wird dieser bis zur Sirupkonsistenz konzentriert und nach Ansäuren mit alkoholischer Weinsäurelösung 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf 70° erhitzt. Dann wird filtriert, eingedampft und der wässerige Auszug des Rückstandes erst sauer und dann alkalisch mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung schüttelt man dann nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit ammoniakalischem Chloroform mehrmals aus, verdampft das Chloroform und prüft den Rückstand mit den oben genannten Reagenzien auf Dehydromorphin.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Indiums. Die Eigenschaften und das Verhalten des Indiums und seiner Verbindungen hat A. Thiel[2]) zum Gegenstand einer grösseren Arbeit gemacht. In vorläufigen Mitteilungen bemerkt er über das Atomgewicht dieses Elements, dass er auf Grund von Analysen des Indiumtribromids, das mit chlorfreiem Brom hergestellt war, gefunden hat, die Atomgewichtszahl muss höher sein als 114, wie bis jetzt angenommen wurde, und zwar hatte Thiel als Resultat die Zahl 114,81 erhalten (bei einem möglichen Fehler von $\pm$ 0,07) die sich aber bei Berechnung auf den luftleeren Raum um 0,02 erhöht. Die Analyse der entsprechenden Chlorverbindung des Indiums hatte die Zahl 115,05 mit einem möglichen Fehler von $\pm$ 0,02 ergeben. Versuche, aus der Analyse des Indiumoxyds den wahren Wert für das Atomgewicht zu finden, scheiterten an der Unmöglichkeit, konstante

---

[1]) Rev. Farm. 1906, S. 38; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 609.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 175; Zeitschrift f. anorg. Chemie **39**, 119; **40**, 280.

Resultate zu erhalten. Dieselben schwankten zwischen 114,5 und 115,0. Der Grund hierfür lag in der Flüchtigkeit des Indiumoxyds, die zwar bei 800—850° nicht wesentlich ist. Bei grösseren Mengen Substanz reicht aber diese Temperatur nicht aus, um reines Oxyd herzustellen, und bei stärkerem Erhitzen beeinflusst die Unbeständigkeit der Verbindung in höherem Mafse das Ergebnis, als es bei Atomgewichtsbestimmungen zulässig ist.

Für die richtigste Zahl hält Thiel die durch Analyse des Indiumtrichlorids erhaltene, nämlich 115,05 (± 0,02). Veranlasst durch obige Mitteilungen geben L. M. Dennis und W. C. Geer[1]) bekannt, dass sie über denselben Gegenstand schon längere Zeit arbeiten, ohne jedoch vorläufig näher auf die Bestimmung des Atomgewichts einzugehen.

Das Atomgewicht des Jods. G. P. Baxter fand, dass die von ihm angegebene Zahl für das Atomgewicht des Jods 126,975[2]) nicht ganz der Wirklichkeit entspricht, da kleine Fehler bei den Untersuchungen, aus denen dieser Wert resultierte, mit untergelaufen waren. Um diese auszuschalten, hat er daher weitere Versuche angestellt.[3]) Zunächst bemerkt er, dass die Zahl 126,975 sich infolge des veränderten Wertes für das Atomgewicht des Chlors auf 126,985 erhöht.

Diese Zahl hatte Baxter auch bei 2 Bestimmungen erhalten, als er Jodsilber in einem Strome von Kohlensäure und Brom erhitzte, aus welchem Grunde er dieselben Versuche nochmals wiederholte unter Anwendung von ebenso wie früher hergestelltem Jodsilber und von mit äusserster Sorgfalt gereinigtem Brom. Nachdem er sich davon überzeugt hatte, dass beim Erhitzen des durch Überleiten von gasförmigem Brom über das Jodsilber erhaltenen Bromsilbers ein durch etwaige Flüchtigkeit dieser Verbindung bedingter Fehler nicht eintrat, im Gegenteil, dasselbe nach kurzem Glühen konstant war und blieb, berechnete er zunächst das Atomgewicht des Jods auf Grund von 8 in oben beschriebener Weise ausgeführten Versuchen und fand als Mittel die Zahl 126,985. Dann wurde bei fünf von den Versuchen das Silberbromid in Silberchlorid umgewandelt, wobei sich als Mittel die Zahl 126,982 ergab. Schliesslich führt Baxter noch die aus demselben Verhältnis berechneten Ergebnisse der früheren Arbeit, umgerechnet auf Grund des neuen Atomgewichts für das Chlor, an. Das Mittel hieraus ist gleich 126,984.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 961.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 659.
[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **46**, 36.

Zu diesen nur wiederholten Versuchen kommt nun bei der neueren Arbeit noch die Bestimmung des Verhältnisses von Jod zu Jodsilber hinzu. Sorgfältigst gereinigtes Jod wurde in schwefliger Säure gelöst und durch reine Silberlösung im Überschuss gefällt. Hierbei zeigte sich, dass der Niederschlag wesentlich leichter auszuwaschen und zu filtrieren war, als wenn umgekehrt bei der Fällung Jod im Überschuss angewandt wurde. Nach dem Trocknen und Wägen wurde das Jodsilber geschmolzen, um die Gewichtsdifferenz zu bestimmen. Auf die bei dem Auswaschen im Goochtiegel durchgegangenen Asbestfasern wurde Rücksicht genommen. Dennoch waren die Resultate, die zwischen 126,93 und 126,98 schwankten, nicht einwandfrei, weil Spuren von Silbernitrat beim Fällen des Jodsilbers mit niedergeschlagen waren, und es nicht möglich war, diese durch Auswaschen mit Wasser, was beim Brom- und Chlorsilber leicht geht, zu entfernen. Hierdurch sind wohl auch die früher auf dieselbe Weise erhaltenen Zahlen beeinflusst worden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurden zu den weiteren Bestimmungen genau berechnete Mengen von Silber und Jod angewandt und ein Überschuss eines der beiden Elemente im Filtrat mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. 8 auf diese Weise ausgeführte Versuche ergaben folgende Resultate:

Ag : J.

Gewicht des Jods im Vakuum *g*	Gewicht des Silbers im Vakuum *g*	Atomgewicht des Jods
3,29308	2,79897	126,983
3,70132	3,14584	126,988
3,75641	3,19258	126,991
3,24954	2,76186	126,988
4,12541	3,50639	126,984
3,53166	3,00165	126,988
2,99835	2,54842	126,985
2,00015	1,69991	126,993
	Mittel:	126,987

Bei der Feststellung des Verhältnisses von Jod zu Jodsilber hatte sich früher gezeigt, dass das durch Zusatz eines auch nur ganz minimalen Überschusses von Silbernitrat erhaltene Jodsilber doch etwas Silbernitrat eingeschlossen enthielt. Darum wurde diesmal kein Überschuss von Silbernitrat angewandt und nur mit reinem Wasser aus-

gewaschen, allerdings musste dann im Filtrat und in den Waschwassern das gelöste Jodsilber bestimmt werden. Unter Berücksichtigung des Gewichtsverlustes beim Schmelzen und der durchgegangenen Asbestfasern wurden die folgenden Zahlen erhalten.

J : AgJ.

Gewicht des Jods im Vakuum *g*	Korr. Gew. d. Silberjodids im Vakuum *g*	Atomgewicht des Jods
3,75641	6,94913	126,987
3,24954	6,01137	126,989
4,12541	7,63204	126,977
3,53166	6,53351	126,979
2,99835	5,54682	126,983
	Mittel:	126,983

Weiter benutzte Baxter zur Ermittelung des Atomgewichtes auch die Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Silberjodid. Zu diesem Zweck wurde aus den Filtraten und Waschwassern die Salpetersäure durch Eindampfen verjagt und die noch vorhandenen Spuren Silber, die 0,1 *mg* nicht überstiegen, wurden durch Zusatz von Jodwasserstoff im Überschuss und Vergleichen mit einer bekannten Silberlösung durch das Nephelometer bestimmt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Ag : AgJ.

Korr. Gew. des Silbers im Vakuum *g*	Korr. Gew. d. Silberjodids im Vakuum *g*	Atomgewicht des Jods
3,19249	6,94877	126,990
2,76175	6,01110	126,986
3,00189	6,53399	126,993
2,54833	5,54659	126,986
	Mittel:	126,989

Die Mittelwerte aus den 3 Arten von Bestimmungen zeigen eine so gute Übereinstimmung, dass an der Richtigkeit der dabei angewandten Methoden und deren Ausführung nicht zu zweifeln ist. Baxter zieht also daraus den Schluss, das 126,985, das Mittel aus 6 Reihen einwandfreier Versuche das wahre Atomgewicht des Jods ist. Aber aus

seinen Arbeiten ergibt sich auch eine Bestätigung der Richtigkeit der von ihm angenommenen Zahl für das Atomgewicht des Broms. Er stellt daher in unten stehender Tabelle die Zahlen zusammen, die sich aus den Wägungen von Chlorsilber und Bromsilber für diesen Wert ergeben.

Ag Br : Ag Cl.

Gewicht des Silberbromids im Vakuum *g*	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum *g*	Atomgewicht des Broms
10,92091	8,33538	79,955
13,88062	10,59457	79,951
8,21484	6,27006	79,952
7,87887	6,01352	79,956
6,90106	5,26735	79,951
6,53704	7,27926	79,952
		Mittel: 79.953

Das Ergebnis entspricht sowohl der von Stas als auch einer von Richards[1]) erhaltenen Zahl, doch setzt Baxter die Untersuchungen über diesen Gegenstand fort.

Hieran anschliessend bespricht Baxter noch die Arbeit von Koethner und Aeuer über das Atomgewicht des Jods, über welche ich bereits früher berichtet habe.[2]) Betreffs der diesbezüglichen näheren Ausführungen verweise ich auf das Original. Er ist der Ansicht, dass bei den Untersuchungen der erwähnten beiden Verfasser kleine Fehler vorgekommen sein und das Resultat beeinträchtigt haben können, das übrigens unter Berechnung auf Grund des Verhältnisses von Jodsilber zu Chlorsilber und unter der Annahme von 35,473 für Chlor die Zahl 126,974, also nur eine ganz geringe Abweichung von seiner Zahl, ergibt.

---

[1]) Proc. Amer. Phil. Soc. **48**, 119.
[2]) Diese Zeitschrift **44**, 654.

Über eine neue titrimetrische Bestimmung von Thiosulfat, auch bei Gegenwart von Sulfit.

Von

A. Gutmann.

Wie von Pechmann und Manck[1]) beobachteten, wird Natriumthiosulfat in wässriger Lösung durch Kochen mit Cyankalium in Sulfit verwandelt, während jenes in Rhodanat übergeht:

$$S_2O_3Na_2 + CNK = SO_3Na_2 + CNSK.$$

Wenn diese Reaktion quantitativ verlief, war es möglich, auf sie eine Titration der Thiosulfate zu gründen, es war nur nötig, das gebildete Rhodan nach Volhard mit $^n/_{10}$-Silberlösung zu bestimmen. Diese Methode hätte ausserdem den Vorteil, dass man auch bei Gegenwart von Sulfit direkt Thiosulfat bestimmen könnte.

Wie ich mich durch eine systematische Untersuchung überzeugte, verläuft die Reaktion bei mäfsigem Überschuss von Cyankalium in der Tat quantitativ, und es lässt sich nach ihr Thiosulfat allein und neben Sulfit exakt ermitteln.

I. Einwirkung von überschüssigem Cyankalium auf Natriumthiosulfat.

Ich stellte eine $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung aus reinstem Natriumthiosulfat her und ermittelte ihren Titer mittels Kaliumbichromats auf bekannte Weise.

Zu je 20 oder 50 *cc* von dieser Lösung fügte ich etwa 0,3 oder 1 *g* reinstes, chloridfreies Cyankalium[2]), also ungefähr das 3- bis

---

[1]) von Pechmann und Manck, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2374 (1895); Dissertation A. Gutmann, München 1897: „Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten unter dem Einflusse reduzierender Salze in alkalischer Lösung"; Dobbin, Chem. News **77**, 131 (1898).

[2]) Um Chlorid in Cyankalium nachzuweisen, titrierte ich in einem Teile der Lösung das Cyan nach Liebig, fügte sodann überschüssige $^n/_{10}$-Silberlösung hinzu, säuerte mit Salpetersäure schwach an und brachte auf ein bestimmtes Volumen. In abgemessenen Teilen des Filtrates misst man schliesslich den Überschuss der Silberlösung mit $^n/_{10}$-Rhodanammonlösung nach Volhard zurück. Auf das Ganze berechnet, muss die Anzahl der in sauerer Lösung verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Silberlösung doppelt so gross sein, als die der nach Liebig verbrauchten. Ist sie grösser, so ist Chlorid vorhanden und man muss eine Korrektur vornehmen.

5-fache der berechneten Menge, sodann zirka 2 *cc* 15-prozentige chloridfreie Natronlauge und erhitzte etwa $^1/_2$ Stunde im Wasserbade. Dann ist die Reaktion vollendet. Bei sehr verdünnten Thiosulfatlösungen ist durch vorheriges Eindampfen die Lösung zu konzentrieren. Die alkalische Flüssigkeit enthält nunmehr Sulfit, Rhodanat und das nicht verbrauchte Cyanid. Man hat somit Rhodan neben Cyan zu bestimmen. Hierzu titriert man zunächst das Cyan nach Liebig mit $^n/_{10}$-Silberlösung, fügt hierauf $^n/_{10}$-Silberlösung in bekanntem Überschuss hinzu, säuert mit Salpetersäure an und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen. In abgemessenen Teilen des Filtrates misst man die überschüssige Silberlösung mit $^n/_{10}$-Rhodanammoniumlösung nach Volhard zurück. Die Anzahl der vom Rhodan verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Silberlösung muss mit derjenigen der Kubikzentimeter der $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung übereinstimmen; 1000 *cc* $^n/_{10}$-Silberlösung entsprechen somit $^1/_{10}$-Molekül Natrium-Thiosulfat.

Wie aus den weiter unten angegebenen Daten ersichtlich, ist dies der Fall.

Ich befürchtete anfangs, das vorhandene Sulfit könnte die Titration stören, und beseitigte es daher auf folgende Weise: Die mit Cyankalium gekochte Lösung spülte ich in eine Messflasche, fügte verdünnte Salpetersäure hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion (unter Phenolphtaleïn-Zusatz) und dann so lange Baryumnitratlösung, als ein Niederschlag von Baryumsulfit entstand. Hierauf setzte ich zur Fällung des überschüssigen Baryumnitrates tropfenweise Sodalösung hinzu (in möglichst geringem Überschuss, um Umsetzung zwischen Soda und dem Baryumsulfit nach: $Na_2CO_3 + BaSO_3 = Na_2SO_3 + BaCO_3$ zu vermeiden) und füllte auf bis zur Marke. Die Lösung enthält neben geringen Mengen von Sulfit Rhodanat, Cyanid, Nitrat und Karbonat. In abgemessenen Teilen des Filtrates bestimmte ich sodann nach Zusatz von wenig Natronlauge mit $^n/_{10}$-Silberlösung nach Liebig das Cyanid und weiter wie oben das Rhodanat. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle I.

Titration des bei der Einwirkung von Cyankalium auf Natriumthiosulfat entstehenden Rhodans.

50	*100	20	10	9,2	20,8	200	100	0,75	10,1	10,0
50	*100	20	10	9,2	22,8	200	100	1,8	10.0	10,0
20	*100	20	4	5,1	13,0	200	100	2,0	3,9	4,0
20	*100	20	4	5,15	15,0	200	100	2,9	4,05	4,0
50	*100	20	10	8,7	28,3	200	100	2,3	10.0	10,0
20	100	20	4	2,2	10,0	200	100	1,9	4,0	4,0
20	100	20	4	1,8	9,2	200	100	1,7	4,0	4,0
20	100	20	4	2,5	10,5	200	100	2,0	4,0	4,0
20	100	20	4	1,9	9,85	200	100	2,0	3,95	4,0
40	*200	25	5	3,9	20,0	200	100	5,5	5,1	5,0
40	*200	25	5	3,9	21,0	200	100	6,0	5,1	5,0
20	—	—	—	6,6	43,4	200	100	8,45	19,9	20,0
20	—	—	—	5,05	35.0	200	100	5,0	19,95	20,0
15	—	—	—	2,2	24,2	200	100	3,5	15,0	15,0
10	—	—	—	1,9	18,1	100	50	3,1	10,0	10,0
25	—	—	—	5,0	37,95	200	100	4,0	24,95	25,0

[1]) Bei den mit einem * bezeichneten Versuchen war das Sulfit mit Baryumnitrat beseitigt worden.

[2]) Bei dieser Rechnung ist zu berücksichtigen, dass Cyan in sauerer Lösung die doppelte Anzahl Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Silberlösung braucht als in alkalischer nach Liebig. Im ersten Versuch (III) waren in einem Volumen, welches 10 *cc* $^n/_{10}$-Thiosulfat entsprach, zur Titration des Cyans nach Liebig 9,2 *cc* $^n/_{10}$-Silberlösung verbraucht worden. Hierauf wurden 20,8 *cc* $^n/_{10}$-Silberlösung hinzugefügt, also im Ganzen 30 *cc* und auf 200 *cc* aufgefüllt. In 100 *cc* dieser Lösung waren für die überschüssige Silberlösung nötig 0,75 *cc* $^n/_{10}$-Rhodanammonlösung, folglich für das Ganze 1,5 *cc*. 30,0 — 1,5 = 28,5 *cc* $^n/_{10}$-Silberlösung waren hiernach vom Cyan und Rhodan zusammen verbraucht worden und hiervon vom Cyan 18,4 (die doppelte Anzahl der nach Liebig verbrauchten *cc*). Der Rest von 10,1 *cc* ist vom Rhodan verbraucht worden, das aus 10 *cc* $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung gebildet worden war.

Den Beweis, dass die Reaktion quantitativ im Sinne der obigen Formel verläuft, führte ich noch in der Weise, dass ich die Menge des gebildeten Sulfites bestimmte und ausserdem die des Rhodanates auf gewichtsanalytischem Wege.

Zur Bestimmung des Sulfites erhitzte ich 50 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung mit 1,0 *g* Cyankalium und einigen Tropfen Natronlauge $^1/_2$ Stunde im Wasserbade, spülte die Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Messkolben von 100 *cc* und füllte auf bis zur Marke. 20 *cc* dieser Flüssigkeit (= 10 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung) säuerte ich mit Phosphorsäure stark an, destillierte die schweflige Säure im Kohlensäurestrome in Jod-Jodkaliumlösung und fällte die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung. Ich erhielt 1) 0,2289 *g* $BaSO_4$ und 2) 0,2310 *g* $BaSO_4$. Berechnet sind 0,2335 *g* $BaSO_4$, die Übereinstimmung kann in Anbetracht der ausgeführten Operationen als genügend gelten.

Die Menge des gebildeten Rhodanates bestimmte ich gewichtsanalytisch folgendermafsen:

20 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung erhitzte ich $^1/_2$ Stunde mit 0,3 *g* Cyankalium, spülte in einen Messkolben von 100 *cc*, fügte Baryumnitratlösung in mäfsigem Überschusse zur Fällung des Sulfites hinzu und füllte auf bis zur Marke. In 50 *cc* des Filtrates (= 10 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung) beseitigte ich durch Soda das überschüssige Baryumnitrat und füllte wiederum auf 100 *cc* auf. In je 20 *cc* des Filtrates (= 2 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung) oxydierte ich den Schwefel des Rhodans mit Brom unter Zusatz von Kalilauge und bestimmte die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat. Ich erhielt 0,0471 und 0,0467 *g* $BaSO_4$. 2 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 2 *cc* $^n/_{10}$-Rhodanlösung = 0,0467 *g* $BaSO_4$. Es hatte sich also auch nach dieser Bestimmung die geforderte Menge Rhodan gebildet.

Endlich stellte ich noch fest, dass zur Titration der angewendeten $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung mit $^n/_{10}$-Jodlösung dieselbe Anzahl Kubikzentimeter von dieser gebraucht wurde wie von $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

Je 25 *cc* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung wurden mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und $^n/_{10}$-Jodlösung bis zur Blaufärbung der zugesetzten Stärkelösung hinzugefügt. Ich verbrauchte 1) 25 *cc* und 2) 25 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung.

Man kann somit Thiosulfat auf die angegebene Weise titrieren. Zu einer solchen Bestimmung stellt man eine annähernd $^n/_{10}$-Lösung davon her, fügt zu 50 *cc* von dieser etwa 1,0 *g* Cyankalium und 2 *cc* 15-prozentige Natronlauge, erhitzt $^1/_2$ Stunde im Wasserbade und spült

nach dem Erkalten in einen Messkolben von 100 *cc*. In mindestens 20 *cc* dieser Lösung titriert man zunächst nach Liebig das Cyan und verfährt dann weiter wie oben.

Diese Bestimmung der Thiosulfate kann sich in Fällen, in welchen Jod nicht angewendet werden kann, als nützlich erweisen. Besonders ist sie zum Beispiel geeignet, Thiosulfat neben Sulfit zu bestimmen.

Um zu konstatieren, dass Sulfite auch in grösserer Menge (1 Molekül Sulfit auf 1 Molekül Rhodanat war schon bei einzelnen Versuchen von Tabelle I, Seite 487 vorhanden) die Genauigkeit der Methode nicht beeinflussen, habe ich eine Reihe von Titrationen unter Zusatz von wechselnden Mengen Natriumsulfit ausgeführt. Die folgende Tabelle II enthält die Ergebnisse. Wie man sieht, beeinträchtigt die Gegenwart von Sulfiten die Bestimmung nicht. Man muss nur bei Gegenwart von viel Sulfit, respektive Sulfat, Salpetersäure immer in reichlicher Menge zusetzen, um etwa in der alkalischen Flüssigkeit ausgefallenes Silbersulfit, respektive Silbersulfat, wieder vollständig in Lösung zu bringen.

Tabelle II.

Titration von Thiosulfat als Rhodanat bei Gegenwart von grösseren Mengen Sulfit.

a	b		a	b							
20	1 *g*	100	20	4	2,2	18,0	200	100	5,9	4,0	4,0
50	3 „	100	20	10	2,25	35,8	200	100	11,8	9,95	10,0
20	2 „	100	20	4	4,2	25,0	200	100	8,4	4,0	4,0
25	4 „	100	20	5	3,3	11,35	100	50	1,5	5,05	5,0
50	5 „	100	20	10	1,2	32,5	200	100	10,7	9,9	10,0
15	2 „	—	—	—	1,8	19,2	100	50	1,2	15,0	15,0
40	4 „	—	—	—	0,6	51,2	200	100	5,8	40,0	40,0
50	5 „		—	—	0,8	58,45	200	100	3,8	50,05	50,0
30	4 „	—	—	—	1,0	38,8	200	100	3,9	30,0	30,0

[1]) Berechnung vid. Tabelle I.

Die bisher angewendeten Methoden [1]), welche den qualitativen Nachweis, respektive die quantitative Bestimmung von Thiosulfat und Sulfit neben einander bezwecken, beruhen zum Teil auf dem Unterschiede in der Löslichkeit der Erdalkalisalze (speziell des Strontiums) der beiden Säuren, zum Teil sind es auch solche, welche auf indirektem Wege, respektive durch Berechnung, zum Ziele führen sollen.

Die neue Methode ist aber auch geeignet, Thiosulfat qualitativ neben Sulfit rasch nachzuweisen. Man braucht hierzu nur das betreffende Thiosulfat mit überschüssigem Cyankalium (von diesem etwa das 2- bis 3-fache des berechneten) zu erhitzen, dann mit Salzsäure anzusäuern und mit Eisenchlorid auf Rhodan zu prüfen. Sind in dem betreffenden Thiosulfat auch noch Sulfid und Sulfat vorhanden — Soda- und Ultramarinindustrie —, so verfährt man folgendermafsen:

Die Lösung des Salzes wird, wenn sie nicht schon alkalisch ist, mit Alkalilauge schwach alkalisch gemacht und mit Kadmiumkarbonat, welches mit Wasser gleichmäfsig zu einem dünnen Brei angerührt ist, kurze Zeit digeriert und das gebildete Kadmiumsulfid abfiltriert. Zum Filtrate, welches Thiosulfat und Sulfat enthält, fügt man Cyankaliumlösung im Überschusse zu und kocht kurze Zeit. Darauf neutralisiert man mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion unter Zusatz von Phenolphtaleïn und setzt Baryumchloridlösung in geringem Überschusse zu; Baryumsulfit und Baryumsulfat werden gefällt, während Rhodanat in Lösung bleibt. Man filtriert den Niederschlag ab und

---

[1]) Bödeker: Liebig's Annalen d. Chemie **117**, 193 (1861). — Villiers: Comptes rendus **104**, 177; diese Zeitschrift **27**, 393. — Grossmann: diese Zeitschrift **18**, 79 (1879). — Eliasberg: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 320 (1886). — Kalmann: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 568 (1887). — F. W. Richardson und H. E. Aykroyd: Chem. Zentralblatt **67**, 1080. — W. Autenrieth und H. Windhaus: diese Zeitschrift **37**, 290. — Walter Feld: Chem. Ind. **21**, 372. — Chem. Zentralblatt **69**, II, 868. — Browning und Howe: Zeitschrift f. anorg. Chemie **18**, 371; diese Zeitschrift **39**, 462. — G. Lunge und D. Segaller: Chem. Zentralblatt **71**, I, 1037. — Dupré und Korn: Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 225; diese Zeitschrift **44**, 557. — Müller und Dürkes: diese Zeitschrift **42**, 477 (1903). — C. Arnold und C. Mentzel: Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1903, S. 550. — Otto Huber: Chemiker-Zeitung **29**, 1227 (1905). — G. Hübener: Chemiker-Zeitung **30**, 58 (1906). — E. Rupp: Chemiker-Zeitung **30**, 924 (1906) Naturforscher-Versammlung Stuttgart.

wäscht ihn aus. Löst er sich klar in Salzsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure, so war nur Sulfit vorhanden. Dies kann aus dem Thiosulfat entstanden sein, es kann aber auch schon vorher vorhanden gewesen sein. Löst er sich nicht klar, so war auch Sulfat in dem Salz enthalten. Das Filtrat von den Baryumsalzen enthält das Rhodanat, man säuert es mit Salzsäure an und versetzt mit Eisenchloridlösung.

Sulfit neben Thiosulfat weist man qualitativ wohl am besten mit Bödeker's Reagens nach (bei Abwesenheit von Sulfid). Handelt es sich um die quantitative Bestimmung von Thiosulfat, Sulfid, Sulfit und Sulfat nebeneinander, so versetzt man die Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Kadmiumkarbonat. Das Gemenge von Kadmiumsulfid und unangegriffenem Kadmiumkarbonat wird abfiltriert, mit Bromsalzsäure oder rauchender Salpetersäure behandelt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Das Filtrat vom Kadmiumsulfid wird mit den Waschwassern in einen Messkolben gebracht und dieser bis zur Marke aufgefüllt. Die Flüssigkeit enthält Thiosulfat, Sulfit und Sulfat.

a) Eine abgemessene Menge davon wird mit Brom behandelt und mit Baryumchlorid gefällt. Das so erhaltene Baryumsulfat stammt von Thiosulfat, Sulfit und Sulfat.

b) Eine andere abgemessene Menge wird mit Phosphorsäure der Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen und die entweichende schweflige Säure in Jodjodkaliumlösung geleitet etc. Das so erhaltene Baryumsulfat stammt von Sulfit und von der Hälfte des Schwefels des Thiosulfates.

c) In einer dritten abgemessenen Menge wird das Thiosulfat mit Cyankalium als Rhodanat bestimmt.

Es ist noch zu bemerken, dass Chloride und andere Halogenide bei der quantitativen Bestimmung der Thiosulfate als Rhodanat nicht anwesend sein dürfen. Man prüft Thiosulfate auf Chloride, indem man die betreffende Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und kocht. Ist Chlorid vorhanden, so fällt es als Chlorsilber aus. Man wäscht den Niederschlag völlig aus und behandelt ihn dann mit Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird nun mit Salpetersäure angesäuert. War Chlorid anwesend, so scheidet sich weisses Chlorsilber aus.

Sind Chloride zugegen und will man das Thiosulfat als Rhodan titrieren, so muss die Menge des Chlors bestimmt werden. Dies geschieht am einfachsten, indem man die angegebene qualitative Prüfung quantitativ durchführt oder nach Treadwell[1]) den Rhodan-Chlorsilberniederschlag mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat fällt etc.

Zur Prüfung der neuen Methode habe ich noch eine Anzahl Proben von Thiosulfaten des Handels untersucht und die erhaltenen Resultate mit denen verglichen, die man nach den anderen Methoden erhält. Es zeigte sich in allen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung. Die neue Methode ist aber darin den anderen überlegen, dass sie das Thiosulfat allein zu bestimmen gestattet. Bei den anderen lässt sich aus einer Bestimmung, zum Beispiel aus dem Verbrauch von $^n/_{10}$-Jodlösung, das Thiosulfat nicht berechnen, da etwa vorhandenes Sulfit auch Jod verbraucht. Bei diesen müssen stets zwei oder mehr verschiedene Bestimmungen gemacht werden, zum Beispiel bei Thiosulfat und Sulfit Ermittelung der $^n/_{10}$-Jodlösung und Bestimmung des Gesamtschwefels. Liegen aber drei Salze vor (Thiosulfat, Sulfit und Sulfat), so müssen drei verschiedene Bestimmungen gemacht werden. Die neue Methode bedeutet eine grosse Vereinfachung der Thiosulfatbestimmung unter diesen Umständen.

1. Kaliumthiosulfat.

Präparat von Kahlbaum, teils trübe, teils farblose Kristalle, welche sich in Wasser unter Abscheidung von geringen Spuren Schwefel lösen. In der Literatur[2]) ist ein Salz $S_2O_3K_2 . 1{,}5\,H_2O$ (Molekular-Gewicht 217,42) beschrieben.

Ich stellte durch Auflösen von 10,871 *g* zu 250 *cc* eine $^2/_{10}$-normale Lösung dar.

In abgemessenen Volumen dieser Lösung bestimmte ich,

1. die Anzahl Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Jodlösung, die das Thiosulfat und etwa vorhandenes Sulfit verbrauchten;
2. die Menge des Thiosulfates nach der Rhodanmethode;
3. die Menge des durch Säuren abscheidbaren Schwefels;
4. den Gesamt-Schwefel.

---

[1]) Lehrbuch der analyt. Chemie II. Teil 1903, S. 226.

[2]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling. Bd. VI, 487.

ad. 1. 25 *cc* der Kaliumthiosulfatlösung liess ich in 75 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung, welche mit Salzsäure schwach angesäuert war, langsam einfliessen und titrierte die überschüssige Jodlösung mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück. Hierzu waren in 2 Versuchen nötig I) 27,0 und II) 27,1 *cc* $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung. Demnach wurden von 25 *cc* der Kaliumthiosulfatlösung verbraucht I) 48,0 und II) 47,9 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung.

ad. 2) 25 *cc* versetzte ich mit 2 *cc* 15-prozentiger Natronlauge, fügte 0,7 *g* Cyankalium hinzu und erhitzte $^1/_2$ Stunde. Ich spülte in eine Messflasche, beseitigte Sulfit und Sulfat mit Baryumnitratlösung, dieses wieder mit Sodalösung in geringem Überschusse und füllte auf bis zur Marke. Ich verfuhr nun weiter wie Seite 486 angegeben. Die folgenden Zahlen haben die Bedeutung der Tabelle I, Seite 487.

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
25	*200	40	5	6,9	27,0	200	100	5,25	9,6
25	*200	40	5	7,8	23,1	200	100	2,9	9,5
25	*200	40	5	7,8	25,2	200	100	3,9	9,6

ad. 3) 25 *cc* der Lösung wurden mit verdünnter Salzsäure zur Trockne eingedampft und der abgeschiedene Schwefel auf gewogenem Filter gesammelt.

Gefunden I) 0,1502 *g*, II) 0,1518 *g* Schwefel. Berechnet ist 0,16 *g* Schwefel. Also gefunden im 1. Fall 93,8 % und im 2. 94,9 % des Berechneten.

ad. 4) 10 *cc* der Lösung (0,43484 *g* Salz enthaltend) wurden mit Brom in alkalischer Lösung behandelt und das gebildete Sulfat als Baryumsulfat gefällt.

Ich erhielt I) 0,927 *g* und II) 0,9295 *g* $BaSO_4$.

Berechnung. Nach der Titration des Kaliumthiosulfates nach der Rhodanmethode wäre dasselbe 95- bis 96-prozentig, nach der Menge der verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Jodlösung 95,8 bis 96-prozentig. Hieraus geht hervor, dass das Kaliumthiosulfat kein Sulfit oder höchstens nur Spuren enthielt, sonst hätte der Jodverbrauch grösser sein müssen. Tatsächlich trat bei Anstellung der Bödeker'schen Reaktion nur eine ganz schwache Rosafärbung erst nach einiger Zeit auf. Nach der Bestimmung des Schwefels würde das Salz nur 93,8 bis 94,9-prozentig sein. Aber da sich bei der Zersetzung von Thiosulfaten mit Säuren Polythionsäuren, wenn auch nur in geringer Menge, bilden [nach Chancel

und Diakon[1]) Pentathionsäure, nach Spring[2]) Trithionsäure], muss zu wenig Schwefel gefunden werden, und es kommt daher dieser Bestimmung kein Gewicht zu. Die fehlenden 4 % können anhängende Feuchtigkeit oder Sulfat oder beides zugleich sein. Bei 200° getrocknet lieferten 1,0871 *g* Substanz 0,139 *g* Wasser, das ist 12,8 %, während für $K_2S_2O_3 . 1{,}5\,H_2O$ 12,44 % berechnet sind. Hiernach dürfte das Nichtthiosulfat Sulfat sein.

Ich versuchte es zuerst in der Art zu bestimmen, dass ich die mit $^n/_{10}$-Jodlösung titrierte Lösung, welche Tetrathionat und Sulfat enthielt, schwach ansäuerte und mit Baryumchloridlösung in der Kälte versetzte. Ich erhielt 0,015 *g* $BaSO_4$, was 10 % Sulfat entsprechen würde. Aber diese Bestimmung ist ganz unsicher, da die Tetrathionsäure verhältnismäfsig doch unbeständiger ist, als man gewöhnlich annimmt, und allmählich unter Bildung von Sulfat zerfällt nach der Gleichung:

$$S_4O_6H_2 = S_2 + SO_2 + SO_4H_2.$$

Unter der Annahme nun, dass die fehlenden 4 % aus Wasser beständen, hätte ich aber bei der Gesamt-Schwefelbestimmung statt der gefundenen 0,927 *g* Baryumsulfat nur 0,8966 *g* finden sollen. Nimmt man dagegen an, dass sie aus Kaliumsulfat bestanden hätten, so hätte ich 0,920 *g* Baryumsulfat erhalten müssen. Hiermit stehen die erhaltenen Werte 0,927 und 0,929 *g* Baryumsulfat in genügender Übereinstimmung. Das Salz besteht hiernach aus 96 % $S_2O_3K_2 . 1{,}5\,H_2O$ und 4 % K_2SO_4.

Präparat von E. Merck. Es sind grosse, farblose Kristalle, welche sich in Wasser fast klar auflösen. Ich stellte durch Auflösen von 5,4355 *g* Salz auf 250 *cc* eine $^n/_{10}$-Lösung her.

1. 25 *cc* dieser Lösung (= 0,54355 *g* Salz) verbrauchten 24,1 und 24,0 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung.
2. Nach der Rhodanmethode erhielt ich die folgenden Zahlen, welche die Bedeutung der Tabelle I, Seite 487 haben.

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
50	100	50	25	9,8	48,1	200	100	7,1	24,1
50	100	25	12,5	4,9	22,85	200	100	3,0	11,95

3. 50 *cc* der Lösung mit Salzsäure zersetzt lieferten 0,1542 *g* Schwefel, das ist wie immer zu wenig.

[1]) Comptes rendus **56**, 710; diese Zeitschrift **39**, 346.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **7**, 1157 (1874).

4. 10 *cc* der Lösung (= 0,21742 *g* Salz) lieferten dem Gesamtschwefel, entsprechendes Baryumsulfat 0,4595 *g* und 0,4586 *g*.
5. Wasserbestimmung ergab aus 25 *cc* der Lösung (= 0,5435 *g* Salz) 0,0692 *g* Verlust, das ist gleich 12,7 % Wasser.

Berechnung: Auf Grund der Bestimmung des Thiosulfates nach der Rhodanmethode wäre das Kaliumthiosulfat 95,6 bis 96,4-prozentig. Da die Titration mit $^n/_{10}$-Jodlösung fast genau dasselbe ergab, 96,4 und 96,0 %, so ist das Salz frei von Kaliumsulfit oder es kann nur Spuren davon enthalten, worauf die sehr schwache Bödeker'sche Reaktion hinweist.

Für ein Kaliumthiosulfat, das aus 96 % $K_2S_2O_3 . 1{,}5\,H_2O$ und 4 % K_2SO_4 besteht, sind an Gesamtschwefel als Baryumsulfat bei Anwendung von 10 *cc* der obigen Lösung 0,460 *g* $BaSO_4$ berechnet. Hiermit stehen die erhaltenen Werte von 0,4595 *g* und 0,4586 *g* in guter Übereinstimmung.

2. Natriumthiosulfat.

Fixiernatron aus einer photographischen Handlung. Grosse, wasserhelle Kristalle, in Wasser klar löslich.

Reines Natriumthiosulfat hat die Zusammensetzung $S_2O_3Na_2 . 5\,H_2O$ Molekular-Gewicht 248,30.

Durch Auflösen von 6,2075 *g* auf 250 *cc* stellte ich eine $^n/_{10}$-Lösung her.

1. 25 *cc* dieser Lösung (= 0,62075 *g* Salz) verbrauchten 27,6 und 27,7 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung; demnach 100 *cc* 110,4 und 110,8 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung. Hieraus geht hervor, da das Salz nicht verwittert war, dass es Sulfit enthalten muss. Es gab auch sofort die Bödeker'sche Reaktion.
2. Nach der Rhodanmethode erhielt ich die folgenden Zahlen von der Bedeutung der Tabelle I Seite 487.

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
50	100	20	10	5,5	17,5	200	100	1,5	9,0
50	100	20	10	5,5	18,55	200	100	2,0	9,05
50	200	40	10	7,2	30,0	200	100	6,9	9,0
50	200	40	10	5,8	27,0	200	100	6,1	9,0

3. 50 *cc* der Lösung (= 1,2415 *g* Salz) mit Salzsäure zersetzt etc. lieferten I) 0,125 und II) 0,1275 *g* Schwefel. Da 0,16 *g* be-

rechnet sind, so wären das 78,1 und 79,7 %. Dieser niedrige Befund ist ausser durch die beim Kaliumthiosulfat angegebene Ursache nach Aarland[1]) und Ostwald[2]) mit der unvollständigen Fällung des Schwefels des Thiosulfates bei Gegenwart von Sulfit zu erklären. Eine Thiosulfatsulfitlösung von ungefähr gleichen Teilen gibt in der Tat erst nach längerem Kochen mit Säure Schwefelausscheidung.

4. Gesamtschwefelbestimmung: 10 *cc* der Lösung (= 0,2483 *g* Salz) lieferten I) 0,4423 und II) 0,4416 *g* $BaSO_4$.

5. Wasserbestimmung: 25 *cc* der Lösung (= 0,62075 *g* Salz) lieferten 0,2325 *g* Wasser, das sind 37,5 %. Für ein Salz, welches aus 90 % $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ und 10 % $Na_2SO_3 + 7H_2O$ besteht, ist berechnet bei Anwendung von 25 *cc* 0,2334, das sind 37,67 % Wasser.

Berechnung: Nach der Rhodanmethode enthält das Salz 90 % $S_2O_3Na_2 . 5H_2O$. Bei der Titration mit $^n/_{10}$-Jodlösung brauchte ich für 100 *cc* 110,4 und 110,8 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung. Hiernach können in diesem Falle die 10 % fremde Substanz weder Wasser noch Sulfat (ausschliesslich) gewesen sein, da ich sonst nur 90 *cc* hätte verbrauchen sollen. Da die Bödeker'sche Reaktion auf Sulfit positiv ausfiel, ist die Annahme am einfachsten, dass jene 10 % fremdes Salz Natriumsulfit $SO_3Na_2 . 7H_2O$ sind. Hiermit stimmt der Mehrverbrauch an $^n/_{10}$-Jodlösung ziemlich gut überein; unter der Annahme, dass jene 10 % Natriumsulfit sind, hätte ich für 25 *cc* der Lösung 27,4 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung verbrauchen sollen; ich fand 27,6 und 27,7 *cc*. Auch die Menge des erhaltenen Baryumsulfates aus dem Gesamtschwefel stimmt mit dieser Annahme sehr gut überein; ich hätte dann 0,4433 *g* $BaSO_4$ erhalten müssen, während ich 0,4429 und 0,4416 fand.

Das Salz besteht hiernach aus 90,0 % $S_2O_3Na_2 . 5H_2O$ und 10,0 % $SO_3Na_2 . 7H_2O$.

3. Ammoniumthiosulfat.

Präparat von E. Merck. Schöne Kristallblättchen, in Wasser klar löslich, In der Literatur[3]) ist ausser einem wasserfreien Salze

---

[1]) Chem. Zentralblatt **68**, I, 677.

[2]) Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie Leipzig 1900, S. 304.

[3]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling, Bd. VI, S. 484.

$S_2O_3(NH_4)_2$, Molekular-Gewicht 148,2, ein Salz $S_2O_3(NH_4)_2 + {}^1/_3\,H_2O$, Molekular-Gewicht 154,2, beschrieben.

Ich stellte eine $^2/_{10}$-normale Lösung her, indem ich 7,41 *g* zu 250 *cc* löste.

1. Je 25 *cc* dieser Lösung (= 0,741 *g* Salz) verbrauchten 48,9 und 49,2 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung.
2. Nach der Rhodanmethode[1]) erhielt ich die folgenden Zahlen, welche die Bedeutung der Tabelle I, S. 487 haben.

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
25	*100	20	5,0	5,1	24,0	100	50	2,25	10,0
25	*100	20	5,0	5,1	25,85	100	50	2,7	9,95

3. 25 *cc* der Lösung verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 19,9 *cc* $^n/_2$-HCl.

Berechnung: Nach der Titration des Ammoniumthiosulfates mit $^n/_{10}$-Jodlösung wäre dasselbe 97,8 bis 98,4-prozentig; nach der Rhodanmethode wäre es 99,5 bis 100-prozentig. Aus der Differenz der beiden Methoden geht hervor, dass das Ammoniumthiosulfat wohl kein Sulfit enthalten kann — es versagte auch vollständig die Bödeker'sche Reaktion — dagegen geringe Mengen von Halogeniden. Eine qualitative Prüfung des Salzes nach der Seite 487 angegebenen Methode auf Halogenide ergab eine schwach positive Reaktion.

4. Magnesiumthiosulfat.

Präparat von E. Merck. Weisses, körniges Kristallpulver. In der Literatur[2]) ist ein Salz $S_2O_3Mg + 6\,H_2O$ Molekular-Gewicht 244,48 beschrieben.

Ich löste zur Herstellung einer $^n/_{10}$-Lösung 6,112 *g* zu 250 *cc*.

1. Je 25 *cc* dieser Lösung (= 0,6112 *g* Salz) verbrauchten 21,7 und 21,9 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurde das Magnesium durch Sodalösung als Karbonat gefällt und dann weiter wie gewöhnlich verfahren. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
25	*100	20	5	6,25	16,45	200	100	2,95	4,3
25	*100	20	5	6,25	21,0	200	100	5,25	4,25

[1]) Die Ammoniumthiosulfatlösung ist vor dem Zusatze von Cyankalium mit überschüssiger Natronlauge in Natriumthiosulfatlösung überzuführen.

[2]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling, Bd. VI, S. 488.

3. Gesamtschwefel: 10 *cc* der Lösung (= 0,24448 *g* Salz) lieferten 0,4227 *g* Baryumsulfat.
4. Die Lösung gab die Bödeker'sche Reaktion sehr schwach.

Berechnung: Aus 2 ergibt sich, dass das Präparat 85 bis 86 % $S_2O_3Mg.6H_2O$ enthält. Aus 1 würden sich 86,8 und 87,6 % ergeben. Da das Salz aber nach der Bödeker'schen Reaktion etwas Sulfit enthält, erklärt sich diese Differenz. Wäre das Präparat aus 85 % $S_2O_3Mg.6H_2O$ und 15 % $SO_4Mg.7H_2O$ zusammengesetzt, so hätte ich als Gesamtschwefel 0,4316 *g* Baryumsulfat finden müssen. Ich fand aber nur 0,4227 *g* Baryumsulfat. Die Differenz kann aber in diesem Falle nicht durch einen Gehalt an Sulfit bedingt sein, da ich dann noch mehr Baryumsulfat finden müsste, denn $MgSO_3.6H_2O$ hat das Molekular-Gewicht 212,4, während $MgSO_4.7H_2O$ das Molekular-Gewicht 246,5 hat. Es bliebe nur noch übrig, an einen geringen Chloridgehalt zu denken, welcher auch in der Tat gefunden wurde.

5. Kalziumthiosulfat.

Präparat von E. Merck. Weisses, kristallinisches Pulver, in Wasser mit geringer Trübung löslich. In der Literatur[1]) ist ein Salz $S_2O_3Ca.6H_2O$, Molekular-Gewicht 260,25, beschrieben.

Zur Herstellung einer $^n/_{10}$-Lösung wurden 6,5062 *g* zu 250 *cc* gelöst.

1. Je 25 *cc* der Lösung (= 0,65062 *g* Salz) verbrauchten 25,1 und 24,95 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung, im Mittel 25 *cc*.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurde zuerst das Kalzium mit Sodalösung als Karbonat ausgefällt und dann weiter wie gewöhnlich verfahren. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
25	*100	20	5	3,4	12,6	200	100	2,1	5,0
25	*100	20	5	3,45	15,0	200	100	3,3	4,95

Bei diesem Salze ist die Übereinstimmung von 1 und 2 vollständig; man kann es als die reine Verbindung $S_2O_3Ca.6H_2O$ ansehen.

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. VI, S. 485.

6. Strontiumthiosulfat.

Präparat von Kahlbaum. Es bildet ein weisses, kristallinisches Pulver, in Wasser mit geringer Trübung löslich. In der Literatur[1]) ist ein Salz $S_2O_3Sr . 5H_2O$, Molekular-Gewicht 289,76, beschrieben.

Ich löste zur Herstellung einer $^n/_{10}$-Lösung 7,244 *g* auf 250 *cc*.

1. Je 25 *cc* (= 0,7244 *g* Salz) der Lösung verbrauchten 24,5 und 24,6 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurde das Strontium durch Sodalösung gefällt und dann weiter wie gewöhnlich verfahren. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
25	*100	20	5	5,0	18,0	200,0	100,0	4,1	4,8
25	*100	20	5	5,0	12,55	200,0	100,0	1,35	4,85

3. Die Lösung gab die Bödeker'sche Reaktion schwach.

Nach 1 enthält das Präparat 98,0 bis 98,4 % $S_2O_3Sr . 5H_2O$, nach 2 96,0 bis 97 %. Eine geringe Menge Sulfit, welche durch die Bödeker'sche Reaktion auch angezeigt wurde, genügt zur Erklärung dieser Differenz.

7. Baryumthiosulfat.

Das Präparat war durch Fällen einer Baryumchloridlösung mit Natriumthiosulfatlösung selbst hergestellt worden.

Es bildet ein weisses, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. In der Literatur[2]) ist ein Salz $S_2O_3Ba . 1H_2O$, Molekular-Gewicht 267,55, beschrieben.

1. Je 0,5351 *g* (20 *cc* $^n/_{10}$-Lösung entsprechend) wurden möglichst fein für sich zerrieben und mit Wasser in je 50 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung (sauer) gespült. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen $^n/_{10}$-Jodlösung wurden 30,1 und 30,0 *cc* $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung gebraucht. Hiernach waren für jene 0,5351 *g* Baryumthiosulfat 19,9 und 20,0 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung erforderlich gewesen.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurden 1,0702 *g* (40 *cc* $^n/_{10}$-Lösung entsprechend) fein zerrieben, mit Sodalösung das Baryum gefällt und weiter wie gewöhnlich mit Cyankalium behandelt. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. VI, S. 492.

[2]) Ebenda S. 484.

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
40	*100	20	8	6,7	20,7	200	100	3,0	8,0
40	*100	20	8	6,7	18,0	200	100	1,65	8,0

Methode 1 liefert 99,5 bis 100,0 %, Methode 2 100 % Thiosulfat. Das Präparat war somit reines Baryumthiosulfat von der Zusammensetzung $BaS_2O_3 + H_2O$.

8. Bleithiosulfat.

Präparat von E. Merck. Fast weisses, krümliges, schweres Pulver. In der Literatur ist ein Salz S_2O_3Pb, Molekular-Gewicht 319,02 [1]), beschrieben.

1. Je 0,638 *g* (20 *cc* $^n/_{10}$-Lösung entsprechend) wurden möglichst fein für sich zerrieben und mit Wasser in je 30 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung, welche mit Salzsäure schwach angesäuert war, gespült. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen $^n/_{10}$-Jodlösung wurden je 11,25 *cc* $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung gebraucht. Hiernach waren für jene 0,638 *g* Bleithiosulfat je 18,75 *cc* $^n/_{10}$-Jodlösung erforderlich gewesen.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurden 1,276 *g* Bleithiosulfat (40 *cc* $^n/_{10}$-Lösung entsprechend) zuerst für sich fein zerrieben, dann mit Sodalösung im Überschusse versetzt, mit Wasser in eine Messflasche gespült, mehrere Stunden bei 30—40° stehen gelassen, um quantitative Umsetzung nach der Gleichung

$$S_2O_3Pb + CO_3Na_2 = CO_3Pb + S_2O_3Na_2$$

zu erreichen, und auf 100 *cc* aufgefüllt.

50 *cc* des Filtrates (= 0,638 *g* Bleithiosulfat oder 20 *cc* $^n/_{10}$-Lösung entsprechend) wurden dann weiter wie gewöhnlich mit Cyankalium behandelt. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III. a	III. b	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
40	100	50	20	11,45	38,55	200	100	4,2	18,7

Nach Methode 1 enthält das Präparat 93,75 %, nach Methode 2 93,5 % Bleithiosulfat.

Die Anwendung der obigen Reaktion zum Nachweis von unterschwefligsauren Salzen in Fleisch werde ich in der Zeitschrift für Nahrungs- und Genussmittel veröffentlichen.

Vorstehende Arbeit wurde im staatlichen, hygienischen Institut in Hamburg ausgeführt.

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. VI, S, 485.

Bestimmung von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Phosphorsäure mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer.

(Mitteilung aus dem öffentlichen Nahrungsmitteluntersuchungsamt Sondershausen.)

Von

Dr. B. Wagner und **Dr. F. Schultze.**

Die gewichtsanalytischen Methoden der Kalziumbestimmung leiden unter vielfach anerkannten Übelständen. So muss man bei der Bestimmung als Karbonat mehreremal und sehr vorsichtig glühen, eventuell unter Zusatz von kohlensaurem Ammon, ehe man Gewichtskonstanz erreicht. Bei der Bestimmung als Oxyd hat man auch mindestens zweimal unter Zuhilfenahme des Gebläses zu glühen und zu wägen [1]). Die Wägung des Kalziumoxyds leidet auch unter Schwierigkeiten, da es leicht Kohlensäure und Wasser aus der Luft anzieht. Um Fehler zu vermeiden, muss man deshalb zu dem von Treadwell [2]) vorgeschriebenen, unbequemen Hilfsmittel greifen. Um all' diese umständlichen Manipulationen zu umgehen, wird sogar öfters das gefällte Kalziumkarbonat oder -oxalat in schwefelsauren Kalk übergeführt und als solcher zur Wägung gebracht. Aber auch hier muss man sich vor zu starkem Glühen hüten, da Kalziumsulfat sonst leicht Schwefelsäure abgibt.

Aus diesen Gründen haben wir uns veranlasst gesehen, eine Tabelle für die quantitative Bestimmung von Kalziumoxyd mittels des Zeiss-schen Eintauchrefraktometers auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke bereiteten wir uns eine Lösung von chemisch reinem Kalziumazetat in 1-prozentiger Essigsäure und stellten diese Lösung so ein, dass 100 *cc* 5 *g* CaO entsprachen. Aus dieser Lösung wurden verschiedene Verdünnungen hergestellt und refraktometriert; ein grosser Teil derselben wurde gewichtsanalytisch kontrolliert. Wir erhielten folgende Werte:

---

[1]) Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. Bd. I, S. 236.

[2]) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, S. 58.

R. W.[1]) bei 17,5°	= *g* CaO in 100 *cc*	R. W. bei 17,5°	= *g* CaO in 100 *cc*
78,65	0,5	23,55	0,05
72,8	0,45	19,65	0,02
66,85	0,4	19,0	0,015
60,85	0,35	18,4	0,01
54,8	0,3	17,7	0,005
48,65	0,25	17,4	0,0025
42,45	0,2	17,35	0,002
36,25	0,15	17,2	0,001
29,95	0,1	16,95	0,000 = 1% CH_3COOH

Nach Einzeichnung dieser Werte auf Millimeter-Koordinatenpapier wurde eine Kurve gezeichnet und durch Interpolation eine Tabelle aufgestellt. Letztere ist durch zahlreiche Kontrollanalysen von verschiedenen Seiten auf ihre Richtigkeit geprüft.[2])

Die Ausführung der Kalziumbestimmung mit dem Eintauchrefraktometer geschieht folgendermafsen: Das Kalzium wird in der üblichen Weise als Karbonat oder Oxalat gefällt. Der Niederschlag wird auf einen nach unseren Angaben von der Firma Heräus angefertigten Neubauertiegel mit doppeltem Boden und Ansatzrohr von nebenstehender Form, Fig. 25, abgesaugt und mit heissem, ammonoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Dieser Niederschlag muss, wenn er als Oxalat vorliegt, erst in Karbonat übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wird der Tiegel mit dem feuchten Niederschlag getrocknet und kurze Zeit geglüht, wodurch alles Oxalat in Karbonat übergeführt wird. Es ist hierbei ein grosser Vorzug, dass es für die weitere Bestimmung nicht in Betracht kommt, wenn ein Teil des Karbonats durch längeres Glühen eventuell in Oxyd übergegangen ist, und dass die ganze Arbeit des Trocknens und Glühens in kaum 5 Minuten erledigt werden kann, wenn man das Trocknen vorsichtig über freier Flamme ausführt. Der Tiegel mit Niederschlag wird auf eine Absaugevorrichtung von nebenstehender Form, Fig. 26, gesetzt. Der Niederschlag wird in zirka 5 *cc* 30-prozentiger Essigsäure gelöst, wobei man acht geben muss, dass

Fig. 25.

[1]) R. W. bedeutet hier und in den folgenden Tabellen Refraktionswert.

[2]) Diese Tabelle erscheint demnächst mit einer grösseren Anzahl anderer Refraktometertabellen im Druck.

nicht durch zu schnelles Aufgiessen der Inhalt des Tiegels infolge der Kohlensäureentwicklung überschäumt oder verspritzt. Die Lösung läuft teilweise schon von selbst durch das Ansatzrohr in eine etwa 100 *cc* fassende Platinschale, oder sie wird hineingesaugt. Durch 3—4 maliges Übergiessen mit heissem Wasser wird der Tiegel quantitativ ausgewaschen, wozu zirka 10—15 *cc* Wasser nötig sind, und die 20—25 *cc* Flüssigkeit werden auf einem Wasserbade in der Platinschale zur Trockene verdampft. Ein geringer Geruch nach Essigsäure bleibt noch zurück, schadet aber nichts, da das trockene essigsaure Kalzium an und für sich etwas nach Essigsäure riecht. Durch verschiedene Versuche haben wir festgestellt, dass man ruhig abdampfen kann, ohne befürchten zu müssen, dass sich basisches Salz bildet. Der Rückstand wird in 5 *cc* 2-prozentiger Essigsäure gelöst und mit Wasser in einem geeichten Kölbchen auf 10 *cc* aufgefüllt und refraktometriert. Die 1-prozentige Essigsäure zeigt den Refraktionswert 16,95, 0,2 *mg* Ca O in 1-prozentiger Essigsäure 17,0, 503,2 *mg* Ca O 79. Es fallen demnach 62 Skalenteile auf zirka 500 *mg* Ca O, so dass im Durchschnitt auf 0,8 *mg* Ca O $^1/_{10}$ Skalenteil, auf 0,4 *mg* Ca O $^1/_{20}$ Skalenteil entfällt; letzterer lässt sich noch bequem ablesen und die Kalziumbestimmung demnach bis auf 0,0004 *g* genau ausführen.

Fig. 26.

Die Vorteile dieser Bestimmung sind also Fortfall der vielen und umständlichen Wägungen, rasches und bequemes Glühen des Oxalats und grosse Genauigkeit.

Bereits bei der Dextrose- und Kupferbestimmung [1]), die in ähnlicher Weise ausgeführt wird, ist der Einwurf erhoben worden, dass die Manipulationen viele Fehlerquellen in sich schliessen, an die experimentelle Fertigkeit des Chemikers zu hohe Anforderungen stellen und als zeitraubend etc. bezeichnet werden müssen. Hierauf können wir nur empfehlen, die Methoden nachzuprüfen. Es wird sich dann jedermann überzeugen können, dass absolut keine Schwierigkeiten vorliegen und das Arbeiten mit dem Eintauchrefraktometer elegante und genaue Bestimmungen ermöglicht. Unsere Methode der Kalziumbestimmung

[1]) Chemiker-Zeitung 1906, S. 38—39.

deckt sich, ebenso wie bei der Dextrosebestimmung, mit der allgemein üblichen gewichtsanalytischen so weit, bis der Niederschlag auf dem Filter ist. Das Lösen des Niederschlags vollzieht sich glatt und schnell. Das Auswaschen und Spülen in die zirka 100 *cc* fassende Platinschale kann leicht von jedermann, der über die nötige Technik im chemischen Arbeiten verfügt, mit 10—15 *cc* Wasser ausgeführt werden. Es dürfte sich also bis zu diesem Punkt kein anderer Fehler einschleichen als der, welcher in der üblichen gewichtsanalytischen Methode liegt. Das zur Trockene eingedampfte Salz wird in 5 *cc* Säure gelöst. Nun käme das Einfüllen in das Kölbchen und Nachwaschen mit den zur Verfügung stehenden 5 *cc* Wasser, eine Arbeit, die kaum 2 Minuten in Anspruch nimmt. Aus einer polierten Platinschale lässt sich bekanntlich jede Flüssigkeit mit Leichtigkeit ausgiessen wegen der geringen Adhäsion der Flüssigkeit an der Schale. Ein Trichter zum Einfüllen in das mit einem erweiterten Hals versehenen Kölbchen ist für einen leidlich geübten Chemiker unnötig. Ferner lässt sich eine polierte Platinschale sehr leicht auswaschen; bereits nach 3—4 maligem Ausschwenken mit je 1 *cc* Wasser ist mit dem schärfsten Reagens kein Rückstand mehr nachzuweisen. Wahrlich eine einfache Arbeit! Das Auffüllen des Kölbchens bis zur Marke bietet auch keine Schwierigkeiten. Wir füllen die Kölbchen meist bei Zimmertemperatur auf und kontrollieren sie kurz vor dem eigentlichen Refraktometrieren. Hierzu haben wir kleine Drahtgestelle gebogen, die in das Temperierbad gehängt werden können. In diese werden die Kölbchen eingesetzt und eventuell noch bis zur Marke aufgefüllt. Für die Praxis spielt eine Temperaturdifferenz von etwa 2° beim Auffüllen des 10 *cc*-Kölbchens mit Wasser keine Rolle. Nach Landolt hat nämlich Wasser von 17,5° (bezogen auf Wasser von 4°) das Volumen von 1,0001283, Wasser von 20° das Volumen von 1,0001768. Wenn man demnach das Kölbchen bei 20° auffüllen wollte, so müsste man nicht 10 *cc*, sondern 10,00048 *cc* einfüllen, um die theoretisch richtige Verdünnung zu erhalten. Man macht also, wenn man bei 20° statt bei 17,5 auffüllt, den praktisch völlig unbemerkbaren Fehler von minus 0,00048 *cc*.

Betrachten wir nun den Umstand, dass bei der Kalziumbestimmung die vielen unangenehmen Wägungen und das peinliche Trocknen und Glühen des Niederschlags, bei der Zuckerbestimmung die verschiedenen Wägungen, das Reduzieren im Wasserstoffstrom und die Vorbereitungen des Allihn'schen Röhrchens fortfallen — letzteres ist bei unserer

Methode nach dem Auswaschen sofort zum neuen Gebrauch fertig — so muss jeder unbefangen Urteilende die grossen Vorzüge des schnellen und bequemen Arbeitens anerkennen. Was die Genauigkeit betrifft, so kann man bei Kalzium mit dem Eintauchrefraktometer einen Konzentrationsunterschied von 0,0004 *g* CaO noch genau ablesen. Bei der Dextrose dagegen hat man für 0 — 1,0377 % 55,7 Skalenteile zur Verfügung. Es kämen also auf $^1/_{10}$ Skalenteil zirka 0,0018 %, respektive auf $^1/_{20}$ Skalenteil zirka 0,0009 %, Zahlen, die wohl für sich selbst sprechen.

Des weiteren haben wir auch eine Tabelle zur Bestimmung von Magnesia und Phosphorsäure aufgestellt. Wenn auch die gewichtsanalytische Bestimmung von Magnesium nicht unter denselben Unannehmlichkeiten leidet, wie diejenige von Kalzium, so dürfte doch in Laboratorien, in denen das Eintauchrefraktometer benutzt wird, diese Art der Analyse der gewichtsanalytischen vorzuziehen sein.

Es handelte sich zunächst darum, den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia in einem geeigneten Lösungsmittel aufzunehmen. Nach mehreren Versuchen fanden wir, dass Schwefelsäure sich am besten eignete, da das Salz in dieser Säure leicht löslich ist, und letztere sich beim Eindampfen nicht verflüchtigt. Zur Ausarbeitung der Tabelle haben wir uns nun eine Lösung von reinem Magnesiumsulfat dargestellt und den Gehalt an Magnesia auf's Genaueste bestimmt.

Indem wir von der Annahme ausgingen, dass auch bei gewichtsanalytischen Arbeiten höchstens 0,41387 *g* $Mg_2P_2O_7 = 0{,}15\,g$ MgO zur Wägung gelangen, versuchten wir, obige Menge in Schwefelsäure zu lösen, und fanden, dass die Lösung in 10 *cc* 4-prozentiger, respektive 5 *cc* 8-prozentiger Säure, glatt vor sich ging. Der Refraktionswert für 4-prozentige Schwefelsäure beträgt 27,45 Skalenteile, für 0,41387 *g* phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, respektive 0,15 *g* MgO, in 10 *cc* dieser Säure gelöst, 52,6 Skalenteile, so dass zirka 25 ganze Skalenteile auf 0,15 *g* MgO fallen, also im Durchschnitt 0,006 *g* MgO auf 1 Skalenteil oder 0,0006 *g* MgO auf $^1/_{10}$ Skalenteil. Man kann also einen Konzentrationsunterschied von 0,0006—0,0003 *g* MgO genau mit dem Refraktometer ablesen. Aus der genau analytisch festgelegten Magnesiumsulfatlösung wurden mit geeichten Instrumenten verschiedene Mengen abgemessen und der Refraktionswert hierfür bestimmt. Desgleichen wurde der Wert für die entsprechende Menge Phosphorsäure ausgerechnet. Wir erhielten folgende Werte:

R. W. bei 17,5	*mg* MgO	*mg* P_2O_5	R. W. bei 17,5°	*mg* MgO	*mg* P_2O_5
28,00	4,9	8,6	36,1	60,0	105,5
28,15	6,9	10,55	38,55	75,0	132,0
28,55	9,0	15,8	41,15	90,0	158,3
28,95	12,0	21,1	43,85	105,0	184,7
29,35	15,0	26,4	46,7	120,0	211,1
31,45	30,0	52,8	49,6	135,0	237,6
33,75	45,0	79,2	52,6	150,0	263,8
35,55	56,5	99,4	53,00	152,0	267,4

Aus den gefundenen Werten wurde, wie bei der Kalkbestimmung erwähnt, eine Tabelle aufgestellt, die ebenfalls durch zahlreiche Kontrollanalysen auf ihre Richtigkeit geprüft ist.[1])

Fig. 27.

Die Ausführung der Magnesiumbestimmung mit dem Eintauchrefraktometer geschieht folgendermafsen: Das Magnesium wird in der üblichen Weise als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Zum Absaugen des Niederschlages bedienen wir uns eines von der Firma Gustav Müller in Ilmenau angefertigten Filterröhrchens mit Glashahn, wie aus nebenstehender Figur 27 ersichtlich ist. Der durchbohrte Glasboden des Röhrchens ist eben geschliffen und mit einer Scheibe Filtrierpapier bedeckt. Dieses Röhrchen eignet sich vorzüglich zum Abfiltrieren und Auswaschen aller Niederschläge, die auf dem Filter gelöst werden sollen. Die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wird gut abgesaugt, mit 1-prozentigem Ammoniakwasser ausgewaschen und zum Schluss noch dreimal mit je 1 *cc* Wasser übergossen, um alles freie Ammoniak möglichst zu entfernen. Um festzustellen, ob durch das Übergiessen mit Wasser ein wesentlicher Verlust entstand, wurde dieses Waschwasser bei mehreren Versuchen zur Trockene

[1]) Diese Tabelle erscheint demnächst mit einer grösseren Anzahl anderer Refraktometertabellen im Druck.

gedampft. Der Rückstand wog höchstens 0,0001 *g* und zeigte nach seiner Auflösung in 10 *cc* 4-prozentiger Schwefelsäure den Refraktionswert von 27,5, welcher der reinen Säure entspricht, ist also praktisch nicht in Berechnung zu ziehen.

Der ausgewaschene Niederschlag wird nun im Röhrchen in 10 *cc* 4-prozentiger Schwefelsäure gelöst, durch Öffnen des Hahnes in eine Platinschale gelassen und dann das Röhrchen und die Filterscheibe mit Wasser ausgewaschen. Es genügt ein dreimaliges Auswaschen mit je 3—5 *cc* Wasser, so dass in der Schale höchstens 25—30 *cc* Flüssigkeit enthalten sind. (Die Prüfung auf Schwefelsäure ist mit Baryumchlorid vorzunehmen.) Die Lösung wird auf dem Wasserbade auf zirka 5 *cc* eingedampft, dann in derselben Weise wie bei der Kalziumbestimmung in ein 10 *cc*-Kölbchen gespült und refraktometriert.

Die Vorteile dieser Methode liegen in der schnellen und eleganten Art des Filtrierens durch das Filterröhrchen, in der Vermeidung jeder Wägung und in dem Fortfall des Glühens.

Aus den angegebenen Werten und dem Verlauf der Kurve ist klar ersichtlich, dass es nicht angängig ist, einen Mittelwert zur Prozentbestimmung zu berechnen, wie Professor Riegler in seinen »Neuen Methoden für die Phosphorsäurebestimmung auf refraktometrischem Wege« angibt, ein Umstand, auf den bereits früher an anderer Stelle [1]) hingewiesen worden ist. Auch möchte es unmöglich sein, ein sicheres Resultat zu erhalten, wenn man den Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia nach Riegler auf einer eisernen Platte durch Erhitzen trocknet. Wir haben uns folgendermafsen selbst davon überzeugt. Aus unserer Magnesiasulfatlösung stellten wir uns einige Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia dar, welche ein und derselben Menge Magnesia entsprachen. Nachdem die Salze vorsichtig aber verschieden lang im Trockenschrank getrocknet waren, erhielten wir bei gewichtsanalytischen Bestimmungen der trockenen, gewogenen Salze verschiedene Werte. Auch gelangten wir, wenn wir das getrocknete, analysierte Salz in 10 *cc* 4-prozentiger Schwefelsäure lösten, zu anderen Refraktionswerten als bei dem frisch gefällten Salz. So ergaben:

---

[1]) B. Wagner. Dissertation Jena 1903, S. 18.

eine 0,15 *g* MgO entsprech. Menge einen Refraktionswert von 50,8 statt 52,6
« 0,12 « « « « « « « 45,4 » 46,7
« 0,09 « « « « « « « 40,2 « 41,15
« 0,06 « « « « « « « 35,55 « 36,1
« 0,03 « « « « « « « 31,2 « 31,45

Hieraus ist ersichtlich, dass sich schon bei vorsichtigem Trocknen die frisch gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zersetzt, wahrscheinlich unter Abgabe von Ammoniak, indem vielleicht ein Salz von der Zusammensetzung $MgHPO_4$ resultiert, was näher zu bestimmen ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt. Ein weiterer Beweis für die Behauptung liegt auch darin, dass wir aus den Lösungen des getrockneten Salzes, deren Refraktionswerte bei 50,8, 45,4 etc. lagen, das Salz mit Ammoniak neu ausgefällt haben, den frisch gefällten Niederschlag auf unsere Weise behandelten und nun zu den richtigen Refraktionswerten von 52,6, 46,7 etc. gelangten.

Bestimmung von Äthyl-Alkohol mit dem Zeiss'schen Eintauchrefraktometer.

(Mitteilung aus dem öffentlichen Nahrungsmitteluntersuchungsamt Sondershausen.)

Von

Dr. B. Wagner und **Dr. F. Schultze.**

Im Jahre 1905 veröffentlichte Ackermann[1]) eine Arbeit über Alkoholbestimmung im Bier mittels des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers. Bei dieser Gelegenheit schrieb er, dass bei den schwächeren Alkoholgemischen von 0—10 % eine im ganzen gute Übereinstimmung zwischen seinen und den von Wagner[2]) aufgestellten Zahlen herrsche, dass aber doch in den letzteren einige Abweichungen von seinen Zahlen zu finden seien, welche für die Alkoholgemische von 0—6 % etwa 0,2 %,

---

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen **28**, 1905.

[2]) Dissertation, Jena 1903.

von 6—10 % etwa 0,3 % betrügen. Bei Nachprüfung dieser früheren Tabelle haben wir gefunden, dass die von Ackermann konstatierten geringen Abweichungen lediglich auf Fehlerquellen zurückzuführen sind, die infolge der damals noch unvollkommenen Hilfsmittel bezüglich der Konstanthaltung der Temperatur sich eingeschlichen hatten [1]). Diese Differenzen sind nunmehr beseitigt; gleichzeitig haben wir die nur bis 10,38 *g* in 100 *cc* reichende Alkoholtabelle bis zu 79,36 *g* in 100 *cc* = 100 % erweitert. Zur Erzielung der grösstmöglichen Genauigkeit war es unser Bestreben, einen wirklich absoluten Alkohol zu erhalten. Veranlasst durch die vom Budapester Universitäts-Laboratorium [2]) veröffentlichte Mitteilung über die Darstellung von reinem Äthylalkohol wandten wir uns an Herrn Professor Winkler in Budapest, der uns bereitwilligst reinen, absoluten und aldehydfreien Alkohol zur Verfügung stellte, wofür ihm an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei. Der vom Drogisten bezogene »absolute« Alkohol hatte bei 15° das spezifische Gewicht 0,796786 $\left(\frac{15°}{15°}\right)$ = 99,18 Gewichtsprozent, während der aus Budapest bezogene wirklich absolute Alkohol das spezifische Gewicht 0,794094 $\left(\frac{15°}{15°}\right)$ = 100 Gewichtsprozent hatte; bezogen auf Wasser von 4° hat dieser Alkohol das spezifische Gewicht von 0,793405 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ = 100 Gewichtsprozent oder 79,3405 *g* in 100 *cc*. Vergleichen wir hiermit den absoluten Alkohol, den Windisch seiner Tabelle zu Grunde legt, so hat er bei 100 Gewichtsprozent ein spezifisches Gewicht von 0,79425 $\left(\frac{15°}{15°}\right)$ oder 79,36 *g* in 100 *cc*; bezogen auf Wasser von 4° entspricht dies dem spezifischen Gewicht 0,79356 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ = 79,356 *g* in 100 *cc*. Bei diesen Umrechnungen haben wir uns nach der Landolt'schen Tabelle von 1894 gerichtet, nach welcher 1 *cc* Wasser von 15° 0,999132 *g* wiegt.

In der 1892 erschienenen Tabelle von Windisch ist aber noch das alte Gewicht von 1 *cc* Wasser bei 15° 0,999154 *g* angenommen. Vergleichen wir, unter Zugrundelegung dieser Zahl, Windisch's und den Budapester absoluten Alkohol, so finden wir:

Windisch: spezifisches Gewicht 0,793578 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ = 79,3578 *g* in 100 *cc* rund 79,36; Budapest: spezifisches Gewicht 0,793422 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ = 79,3422 *g* in 100 *cc*.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 1181.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1905, S. 3612.

Wir sehen also, dass der von uns gefundene Wert für Alkohol von 100 Gewichtsprozenten mit dem von Windisch angegebenen ziemlich gut übereinstimmt, desgleichen auch mit der von Winkler angegebenen Zahl. Da wir das spezifische Gewicht bei unseren Berechnungen auf Wasser von 15^0 bezogen, legten wir die Tabelle von Windisch zu Grunde. Bezüglich der Haltbarkeit fanden wir die Angaben von Winkler vollauf bestätigt, denn die zu vorstehenden Versuchen benutzte Probe zeigte nach mehrfachem Refraktometrieren und Pyknometrieren in den ersten Wochen $100\,^0/_0$, ging nach etlichen Monaten auf $99{,}8\,^0/_0$ und nach 6 Monaten erst auf $99{,}62\,^0/_0$ herab. Der unbenutzte Alkohol, der nur einige Male durch Öffnen des Gefässes mit der Luft in Berührung gekommen war, zeigte nach 8 Monaten noch 99,91 Gewichtsprozente.

Die neue Tabelle ist in der verschiedensten Art und unabhängig von einander von 4 Herren nachgeprüft worden, einer besonders genauen Revision sind die Refraktometerzahlen von 92—103, welche doppelten Alkoholwerten entsprechen, unterworfen worden.

Sämtliche Untersuchungen sind derart ausgeführt, dass Mischungen von reinem Alkohol mit Wasser vorgenommen, die Verdünnungen genau bei 15^0 pyknometriert und nach der Tabelle von Windisch abgelesen worden sind. Die Verdünnungen, bei denen der Alkoholgehalt infolge des Verlaufs der Kurve schwer am Refraktometer abzulesen ist — zum Beispiel ist der Alkoholgehalt für den Refraktionswert 103,15 $= 64{,}75\,g$ in $100\,cc$ und für 103,2 $= 65{,}0\,g$ in $100\,cc$ (vergleiche die Zahlentabelle) — wurden auf das doppelte Volumen gebracht, nochmals refraktometriert und durch Verdoppelung des gefundenen Prozentgehalts kontrolliert. Wir können somit mit Sicherheit annehmen, dass die nunmehr aufgestellte Tabelle in allen Punkten richtig ist.

Auf Grund dieser Alkoholtabelle ist es nun auch ein leichtes, bei gleichzeitiger Feststellung des spezifischen Gewichts und Refraktometerwertes Abweichungen zu konstatieren, die auf Zusätze von Methylalkohol zurückzuführen sind, wie auch von Leach uud Utz festgestellt ist[1]). Utz hat leider zu diesen Arbeiten noch das Abbé'sche Refraktometer

---

[1]) Pharmazeutische Nachrichten 1906, No. 7, S. 74.

benutzt, welches nicht die erwünschte Genauigkeit des Eintauchrefraktometers zeigt.

Gelegentlich der Untersuchung von Spirituosen (Nordhäuser, Arrak, Rum, Kognak) wurden bei verschiedenen sehr erhebliche Abweichungen konstatiert zwischen den durch das spezifische Gewicht und durch Refraktion ermittelten Werten, und zwar war die durch Refraktion ermittelte Zahl durchweg höher. Bei den meisten Spirituosen stimmten beide Werte ziemlich gut überein. Diese interessanten Erscheinungen veranlassen uns zu weiteren Untersuchungen darüber, ob sich daraus Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Kunst- und Naturprodukten ergeben.

Die Behauptung von Utz[1]), dass die von Leach bei 20° aufgestellte Alkoholtabelle für Äthylalkohol einer Nachprüfung und Berichtigung bedarf, hat uns veranlasst, die von uns hergestellten Mischungen von Alkohol und Wasser auch bei 20° zu refraktometrieren. Hierbei fanden wir, dass allerdings bei Leach Fehler mit unterlaufen sind, und dass besonders bei den konzentrierten Alkoholen die Kurve zu flach verläuft.

Da gerade bei hochprozentigen Alkoholen die Konstanthaltung der Temperatur eine grosse Rolle spielt, so möchten wohl auch bei Leach die Fehler auf unvollkommene Hilfsmittel zurückzuführen sein. Ein anderer Umstand, auf dem diese Fehlerquellen beruhen, ist wohl der, dass Leach keinen wirklich absoluten Alkohol zur Verfügung hatte. So ist der Refraktionswert für den Budapester Alkohol bei $20^0 = 90{,}5$, was nach der Tabelle von Leach etwa 100,5 Gewichtsprozenten entsprechen würde. Dagegen zeigt der Alkohol, den Leach als 100-prozentigen bezeichnet, den Refraktometerwert 91, welcher in Wirklichkeit ungefähr einem 99,5 prozentigen entspricht.

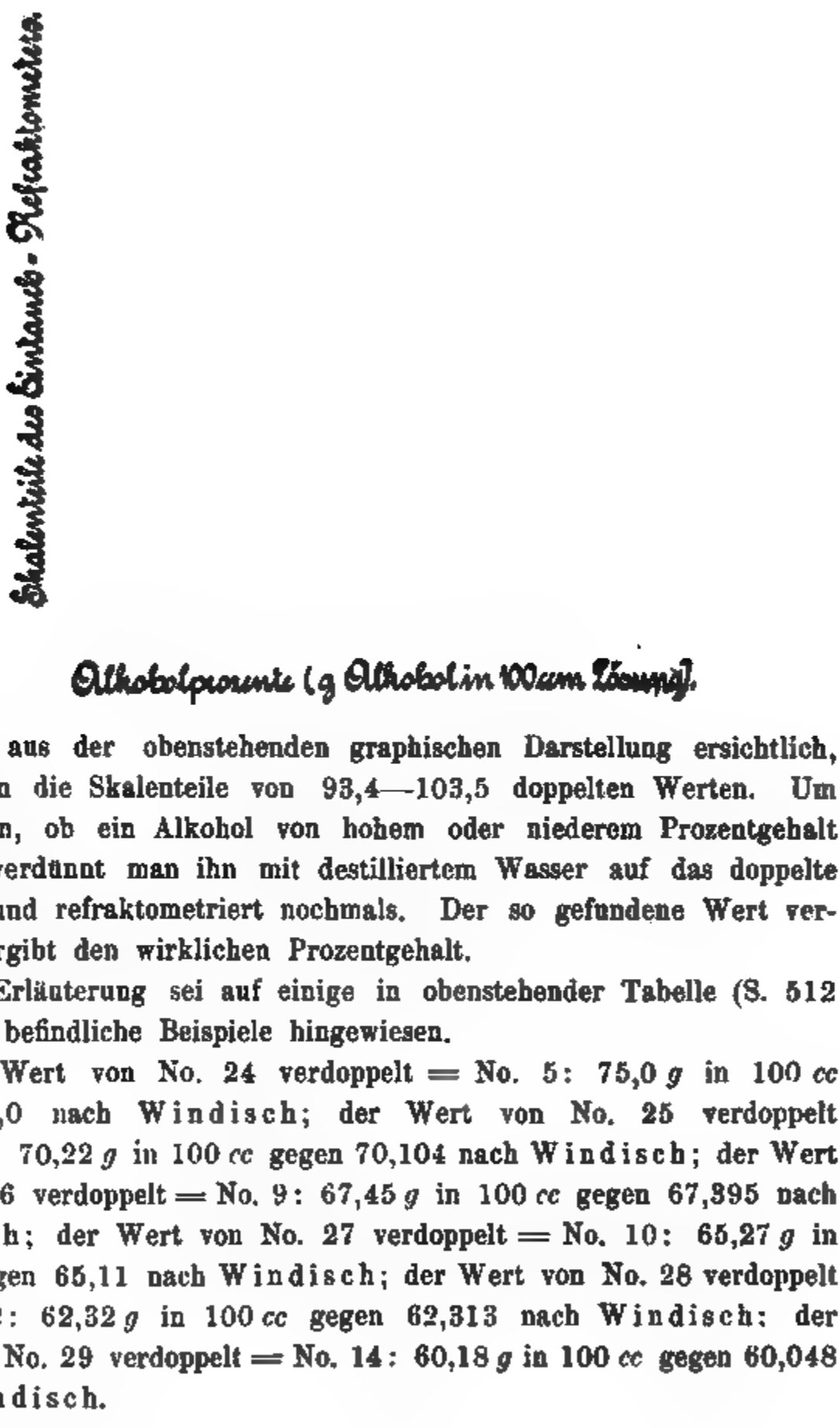
Nachstehend folgt eine Übersicht, in der wir die aus dem spezifischen Gewicht nach Windisch gefundenen Prozente mit denen unserer Tabelle und mit der Tabelle von Leach vergleichen.

---

[1]) Pharmazeutische Nachrichten 1906, No. 7, S. 77.

44	57,745	65,42	+ 0,055	— 0,305				
888'0	27'99	65'99	09'19	99'99	19'19	10		

17.	99,65	97,2	55,73	62,68	62,375	0,88968	55,775	62,75	— 0,045	— 0,375	
18.	98,65	96,3	54.00	60,37	60,2	0,89516	54,005	60,385	— 0,005	— 0,185	
19.	97,2	94 9	51,86	57,57	57,4	0,90171	51,83	57,53	+ 0,03	— 0.13	
20.	95,95	93,55	50,13	55,34	54,91	0,906652	50,15	55,36	+ 0,02	— 0,45	
21.	94,15	91,85	47,94	52,55	52,08	0,912984	47,935	52,55	+ 0,005	— 0,47	
22.	92,7	90,6	46.32	50,53	50,53	0,917396	46,35	50,57	— 0,03	— 0,195	
23.	86.0	83,75	39,96	42,82	42,5	0,934014	39,965	42,825	— 0,005	— 0,325	
24.	82,95	81,0	37,50	39,93	39,8	0,93975	37,55	39,985	— 0,05	— 0,185	Verd. aus Nr. 5
25.	79,8	78,1	35,11	37,18	37,1	0,945344	35,038	37,094	+ 0,072	+ 0,006	„ „ „ 8
26.	77,85	76,0	33,725	35,61	35,2	0,948096	33,73	35.61	— 0,005	— 0,41	„ „ „ 9
27.	76,25	74,65	32,635	34,36	34,18	0,950418	32,6	34,33	+ 0,035	— 0,15	„ „ „ 10
28.	74,0	72,45	31,16	32,71	32,53	0,95336	31,085	32,64	+ 0,075	— 0,11	„ „ „ 12
29.	72.25	70,75	30,09	31,53	31,27	0,955324	30,03	31,465	+ 0,06	— 0,195	„ „ „ 14
30.	71,65	69,9	29,735	31,13	30,64	0,955796	29,77	31,17	— 0,035	— 0,53	
31.	64,2	61,9	25,63	26,64	26,0	0,962693	25,69	26,71	— 0,06	— 0,71	
32.	52,65	51,4	19,925	20,54	20,47	0,97097	19,93	20,544	— 0,005	— 0,074	
33.	32,3	31,4	9,83	10,0	10,0	0,983904	9,85	10,02	— 0,02	— 0,02	
34.	22,8	22,35	4,76	4,80	5,0	0,991526	4,75	4,79	+ 0,01	+ 0,21	



Wie aus der obenstehenden graphischen Darstellung ersichtlich, entsprechen die Skalenteile von 93,4—103,5 doppelten Werten. Um festzustellen, ob ein Alkohol von hohem oder niederem Prozentgehalt vorliegt, verdünnt man ihn mit destilliertem Wasser auf das doppelte Volumen und refraktometriert nochmals. Der so gefundene Wert verdoppelt, ergibt den wirklichen Prozentgehalt.

Zur Erläuterung sei auf einige in obenstehender Tabelle (S. 512 und 513) befindliche Beispiele hingewiesen.

Der Wert von No. 24 verdoppelt = No. 5: 75,0 *g* in 100 *cc* gegen 75,0 nach Windisch; der Wert von No. 25 verdoppelt = No. 8: 70,22 *g* in 100 *cc* gegen 70,104 nach Windisch; der Wert von No. 26 verdoppelt = No. 9: 67,45 *g* in 100 *cc* gegen 67,395 nach Windisch; der Wert von No. 27 verdoppelt = No. 10: 65,27 *g* in 100 *cc* gegen 65,11 nach Windisch; der Wert von No. 28 verdoppelt = No. 12: 62,32 *g* in 100 *cc* gegen 62,313 nach Windisch; der Wert von No. 29 verdoppelt = No. 14: 60,18 *g* in 100 *cc* gegen 60,048 nach Windisch.

Zum Ablesen von Büretten.

Von

P. Kusnezoff.

Es ist fast unmöglich, wenn man gewöhnliche Vorrichtungen für das Ablesen an Büretten und anderen Messgefässen benutzt, von der völligen Richtigkeit des Abmessens überzeugt zu sein. Es kann sogar ein geübter Analytiker einen parallaktischen Fehler von 0,01—0,02 *cc* machen, bei einem Anfänger aber wird derselbe noch grösser. Da eine Abweichung um 0,02 *cc* bei dem mittleren Verbrauch an Titerflüssigkeit von 30 *cc* einen Fehler von fast 0,1 % erzeugt, so ist es allerdings wünschenswert, diesen Ablesungsfehler entweder ganz zu vermeiden, oder ihn bis auf das geringste Mafs zu reduzieren. Die Methode des Ablesens mittels eines halb geschwärzten Spiegelchens, die ich hier vorschlage, löst die Aufgabe der unveränderlichen und richtigen Bestimmung des Standes einer Flüssigkeit ganz befriedigend.

Für die Ablesung benutze ich ein kleines Spiegelstück, dessen Umfang = 3×2 *cm* ist, und welches der Länge nach geteilt, zur Hälfte mit einem Streifchen schwarzen Glanzpapieres beklebt ist.[1])

Bei der Ablesung soll die Bürette so viel als möglich vertikal stehen. Nachdem man das Auge in die Entfernung des deutlichen Sehens gebracht hat, hält man das Spiegelchen an die hintere Seite der Bürette, so dass sich der Rand des schwarzen Streifchens um 2—3 (nicht mehr) Teile unter dem Meniskus zeigt. Man beobachtet nun mit einem Auge (es ist zweckmässig, das andere Auge zuzudrücken) und stellt sich so hin, dass der dunkle Teil des sichtbaren Meniskus in Augenhöhe ist. Dann wendet man das Spiegelchen (beispielsweise um 45°), ohne es von der Bürette wegzunehmen, um die gegenüber liegende Wand der Bürette frei zu machen, wodurch der untere Rand des Meniskus scharf schwarz wird. Für die Stetigkeit und Richtigkeit der Ablesung ist es gut, zugleich den Rand

[1]) Es ist leicht, ein solches Spiegelchen mit Laboratoriumsmitteln herzustellen. Durch Lösungen von Silbernitrat, Ammoniak und Seignettesalz versilbert man (unter Erwärmen) ein Stückchen gewöhnlichen Fensterglases und schneidet es mit einem Diamanten in Teile von gewünschter Grösse. Es ist besser, um beim Gebrauche das Abreiben der silbernen Schicht zu vermeiden, zwei Stückchen mit den inneren Seiten zusammenzukleben. Man kann auch anstatt des Papierstreifens die Hälfte des Spiegelchens mit Asphaltlack schwärzen.

des schwarzen Streifchens dem tiefsten Punkt des Meniskus so weit als möglich (zum Beispiel um einen Teilstrich) zu nähern.

Man muss das Spiegelchen nur dann wenden, wenn die Bürette von der Seite beleuchtet ist. Wenn Licht auf den Beobachter von vorn fällt, so wird der untere Rand des Meniskus schon ohnedies gut sichtbar.

Viele Ablesungen desselben Standes einer Flüssigkeit wurden an verschiedenen Büretten und zu verschiedenen Zeiten mit dem Spiegelchen ausgeführt, und gewöhnlich waren die Resultate der Ablesungen auf entsprechenden gleichen Büretten identisch.

Das Spiegelchen kann man auch für Ablesungen des Standes von undurchsichtigen Flüssigkeiten zweckmäfsig anwenden, wobei das schwarze Streifchen freilich unbrauchbar ist.

Ablesungen mit dem halb geschwärzten Spiegelchen müssen besonders den Anfängern empfohlen werden, nicht nur, weil dann schon zum ersten Mal richtige Messungen möglich sind, sondern weil man sich auch an eine richtige Stellung des Auges bei Bestimmung des Flüssigkeitsstandes gewöhnt.

Kasan, Universität, den 11. November 1906.

Über die Bestimmung der organischen Stoffe im Meerwasser und in viel Chlorüre enthaltenden Wassern und über eine Modifikation der Kubel-Tiemann'schen Methode.

Von

Dr. A. Di Donna.

Bei der Bestimmung der im Meerwasser enthaltenen organischen Stoffe habe ich feststellen können, dass sich die am meisten bekannten und verbreiteten Methoden von Kubel-Tiemann, Schulze, Tidy-Frankland nicht zu diesem Zweck eignen, weil man selbst bei Benutzung von kleinen Wassermengen auf eine nicht unbedeutende Fehlerquelle stösst. Ich habe bemerkt, dass man eine Menge der Kaliumpermanganatlösung (0,316 $^0/_{00}$) benötigte, die mit der Menge der vorhandenen oxydirbaren organischen Stoffe nicht im Verhältnis stand, und dass andererseits die Reaktion solche Veränderungen der Flüssigkeit zur Folge hatte, dass der wohlbegründete Verdacht einer Störung der Reaktion entstehen musste. Der raschen Entfärbung des

übermangansauren Kalis folgte nämlich die Bildung eines rotbraunen, durch weiteren Zusatz von verdünnter Sohwefelsäure (1 : 3) löslichen Niederschlags, wodurch dann der Verbrauch an übermangansaurem Kali bedeutend gesteigert wurde.

Da es sich hier nun um Meerwasser handelte, war es logisch, zu vermuten, dass dem vorherrschenden mineralischen Bestandteil, den Chlorüren, der spezielle Verlauf und die Störung der Reaktion zuzuschreiben sei. Und tatsächlich bringt eine Lösung von chemisch reinem Chlornatrium in destilliertem Wasser (durch Destillation mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali erhalten) ganz dieselbe Wirkung hervor wie das Seewasser.

Um den Fehler zu vermeiden, wiederholte ich die Versuche mit kleinen Mengen Wasser, mit 10 *cc* und dann mit 1 *cc*; ich musste indes wahrnehmen, dass, wenn auch die genannten Übelstände sich verringerten, es nicht gelang, die Fehlerquelle gänzlich auszuschliessen. Ich führe die sehr beweisenden Resultate von einigen Versuchen mit Meerwasser an, das ich eines Morgens bei stiller See im Handelshafen von Neapel entnahm.

Zu 10 *cc* Wasser fügt man destilliertes Wasser bis auf 100 *cc*, dann 5 *cc* Schwefelsäure (1 : 3) und 10 *cc* Lösung von übermangansaurem Kali. Man lässt 10 Minuten lang kochen. Schon nach 5 Minuten trübt sich die Flüssigkeit und geht von rotviolett in rotbraun über. Zu der warmen Flüssigkeit setzt man 10 *cc* von $^{n}/_{100}$-Oxalsäurelösung und titriert mit der Lösung von übermangansaurem Kali. Der Titer der Lösung des übermangansauren Kalis ist = 10,5; mit den dem Wasser direkt zugesetzten 10 *cc* dieser Lösung verbraucht man beim Titrieren 15,1, also: 15,1—10,5 = 4,6 *cc*.

Nach diesem Resultat würde man einen Verbrauch von 460 *cc* pro Mille haben und somit einen Sauerstoffverbrauch gleich 35 *mg*.

Verwendet man aber statt dessen 1 *cc* Wasser und führt dieselbe Bestimmung durch, so erhält man einen Verbrauch von übermangansaurem Kali von 750 *cc* pro Mille gleich 53,3 *mg* Sauerstoff.

Diese Zahlen würden an eine starke Verunreinigung glauben lassen, durchaus nicht in Übereinstimmung mit dem wahren Sachverhalte; denn setzen wir zu 1 *cc* Wasser grössere Mengen Schwefelsäure, so ergibt sich ein immer grösserer Verbrauch von übermangansaurem Kali und zwar in direktem Verhältnis zur Menge der Säure, wie aus folgender Tabelle erhellt.

A.

Menge des gebrauchten Wassers in *cc*	Menge der zugesetzten Schwefelsäure (1:3) in *cc*	Verbrauch an Lösung von übermangansaurem Kali nach Abzug des Titers in *cc*
1	5	0,7
id.	id.	0,8
id.	10	1,5
id.	20	3,6
id.	40	7,4
1/5	5	0
id.	20	5,5

Daraus ergibt sich klar, dass die Entfärbung des übermangansauren Kalis von der Wirkung der Schwefelsäure auf den Gehalt an Chlorüren in dem Wasser abhängt, der von dem Gehalt an organischen Stoffen scharf zu unterscheiden ist. Um sich von der Reinheit der Schwefelsäure zu überzeugen, wurden Kontrollversuche ausgeführt. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:

$$2\,ClNa + H_2SO_4 = 2\,HCl + Na_2SO_4,$$

und nach Zusatz von übermangansaurem Kali:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl = 2\,Cl_2Mn + 2\,KCl + 8\,H_2O + 5\,Cl_2.$$

Diese Resultate erscheinen sehr klar, wenn kleine Mengen Chlornatriums bei einer genügenden Azidität der Flüssigkeit vorhanden sind, denn sonst bildet sich Manganoxyd, welches die Flüssigkeit trübt. In der Tat, wenn man anfangs den 10 *cc* Meerwasser eine Menge Schwefelsäure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, zusetzt, so hat man einen ganz normalen Verlauf der Reaktion ohne Bildung irgend einer Trübung.

B.

Menge des Wassers in *cc*	Menge der zugesetzten Schwefelsäure (1:3) in *cc*	Verbrauch an übermangansaurem Kali in *cc*
10	20	+ 10 = Entfärbung (in 5 Min.)
	—	+ 10 = " "
	20	+ 10 = " "
	—	+ 10 = " "
	20	+ 10 = " "

Dies würde zu einem sehr grossen Verbrauch an übermangansaurem Kali führen, wenn man erwägt, dass es genügend ist, wie in der Tabelle A ausgeführt wurde, 20 *cc* verdünnter Schwefelsäure auf 0,2 *cc* Meerwasser wirken zu lassen, um zu einem Verbrauche von 5,5 *cc* Kaliumpermanganatlösung zu gelangen.

Die hygienische Notwendigkeit, manchmal die Verunreinigung des Seewassers zu bestimmen, und die nicht seltene Tatsache, ein an Chloridverbindungen reiches Brunnen- oder Quellwasser untersuchen zu müssen, wobei man, wie aus dem Mitgeteilten ersichtlich, zu falschen Ergebnissen gelangen könnte, bewogen mich, eine Methode zu suchen, welche, so weit als möglich die Fehlerquelle ausschliessend, der Wirklichkeit entsprechendere Resultate ergeben könnte. Ich suchte deshalb das Chlor mittels schwefelsauren Silbers auszuscheiden, und um dieses rein zu erhalten, bereitete ich es aus einer Lösung von salpetersaurem Silber.

Vor allem ist es nötig, den Chlorgehalt im Wasser zu kennen, welcher mittels einer 4,794 *g* salpetersaures Silber im Liter enthaltenden Lösung bestimmt werden kann, wovon 1 *cc* genau 1 *mg* Chlor entspricht. Sind die Milligramme Chlor bekannt, so werden sie, indem man mit 1,0282 [1]) multipliziert, in Salzsäure umgerechnet, und nochmals mit 4,2806 [2]) multipliziert, so erhält man die Menge des schwefelsauren Silbers, die nötig ist, um das vorhandene Chlor als Chlorsilber auszuscheiden.

Beispiel: Nehmen wir an, in 1 *cc* Meerwasser wären 22 *mg* Chlor [3]) gefunden, in 1000 *cc* werden wir 22 *g* haben, die, mit 1,0282 multipliziert, 22,6204 *g* HCl entsprechen, welche, mit 4,2806 multipliziert, 94,8288 *g* schwefelsaures Silber ergeben, das notwendig ist, um die ganze Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber umzuwandeln; da aber 25 *cc* Meerwasser zur Bestimmung der organischen Stoffe genügend sind, so muss man rund 2,4 *g* schwefelsaures Silber nehmen und auf 100 *cc* mit destilliertem Wasser auffüllen. Im Übrigen führt man die Bestimmung

---

[1]) So erhalten: Cl : HCl
$35.45 : 36{,}45 = 1 : x;\ x = 1{,}0282.$

[2]) $2\,HCl : Ag_2SO_4$
$72{,}90 : 311{,}86 = 1 : x;\ x = 4{,}2806.$

[3]) Im Wasser des Hafens von Neapel und von einigen Stellen des Golfes habe ich einen Chlorgehalt von 22 bis 22,9 *g*, d. i. 36,3 bis 37,8 *g* Chlornatrium gefunden.

nach Kubel-Tiemann aus, indem man 5 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 10 *cc* einer Lösung von übermangansaurem Kali hinzufügt und 10 Minuten lang kochen lässt, und zwar auf einem Asbestteller, um das starke Stossen zu vermeiden, das durch den Niederschlag von Chlorsilber bewirkt wird. Schon nach 5 Minuten langem Kochen hat sich der Niederschlag gut abgeschieden, und die Mischung ist vollkommen klar geworden. Man fügt darauf 10 *cc* $^{n}/_{100}$-Oxalsäure-Lösung hinzu und titriert mit der Lösung von übermangansaurem Kali.

Diese Arbeitsweise hat mir in verschiedenen Fällen zufriedenstellende Resultate geliefert, denn das schwefelsaure Silber übt, selbst in Überschuss, keine Wirkung auf das übermangansaure Kali aus. Es scheint andererseits, dass die Ausscheidung des Chlorsilbers das Oxydationsvermögen der organischen Stoffe nicht merklich vermindert. Ich habe es daher für gut gehalten, obiges zu veröffentlichen, um so mehr, als in den gewöhnlichen Handbüchern der Hygiene und der chemischen Analyse des Wassers, ausser den bekannten vom Eisen, von den Nitriten und von der schwefligen Säure herrührenden Übelständen, die Wirkung des Chlors durchaus nicht berücksichtigt wird.

Ich habe somit im Wasser des Hafens von Neapel einen Gehalt an organischen Stoffen im Liter von 8,6 bis 9,09 *mg* (Sauerstoffverbrauch) feststellen können, indem ich die Proben sowohl am Morgen als gegen Abend nach dem Aufhören der Arbeiten entnahm; während das Wasser im Golf in einer von Verunreinigungen einigermafsen entfernten Lage (400 Meter vom Strande) einen Gehalt an organischen Stoffen von 3,35 *mg* (Sauerstoffverbrauch) gab.

Hygienisches Institut der K. Universität Neapel,
Direktor Prof. Vinzenz de Giaxa.

Zur jodometrischen Bestimmung von Chloraten.

Von

R. Luther und Th. F. Rutter.

Gelegentlich einer Untersuchung über die katalytischen Eigenschaften der Vanadinverbindungen [1]) wurde beobachtet, dass Vanadinverbindungen die Reaktion frischen Chlorates und Jodides in saurer Lösung katalytisch ausserordentlich stark beschleunigen. Da eine bequeme und einfache jodometrische Bestimmungsmethode für Chlorate erwünscht ist, wurde versucht, diese Katalyse zur Bestimmung von Chloraten zu verwerten.

Eine abgewogene Menge Kaliumchlorat wurde mit überschüssigem Jodkalium und mit Schwefelsäure versetzt, eine kleine Menge des vierwertigen Vanadins [2]) zugesetzt und das Gemisch im geschlossenen Gefäss 15 Minuten auf 100° C. erhitzt. Nach Abkühlung der Flüssigkeit wurde sie auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und je 10 *cc* mit $^n/_{100}$-Thiosulfat titriert.

1. Vorversuch.

0,0320 *g* umkristallisiertes Kaliumchlorat wurden abgewogen, in etwa 35 *cc* Wasser aufgelöst und mit 10 *cc* n-KJ, 5 *cc* 2 n-H_2SO_4 und 10 *cc* $^n/_{100}$-V:: versetzt.

Das das Gemisch enthaltende Rohr wurde zugeschmolzen, in kochendem Wasser 15 Minuten erhitzt, abgekühlt, auf 100 *cc* verdünnt und mit $^n/_{100}$-Thiosulfat titriert.

Je 10 *cc* der Jodlösung verbrauchten 15,35; 15,31; 15,31; 15,35 *cc* Thiosulfat

Mittel = 15,33 *cc* Thiosulfat = 0,0313 *g* $KClO_3$
statt 15,67 „ „ = 0,0320 „ „
Fehler = − 2,2 % = − 0,0007 „ „

[1]) Dissertation von T. F. Rutter, Leipzig, 1906.

[2]) Nur diese Oxydationsstufe des Vanadins (sogenannte Vanadylsalze, zum Beispiel $VOSO_4$; die Lösung hat die Farbe von $CuSO_4$) ist brauchbar, da sie bei der angegebenen Verdünnung weder Jodwasserstoff merklich oxydiert, noch Jod merklich ausscheidet.

2. In einem etwa 100 *cc* enthaltenden Rohr wurden vermischt: 10 *cc* Kaliumchloratlösung, die

0,03745 *g* enthielt, mit
10 *cc* n-KJ
10 *cc* 2 n-H_2SO_4
10 cc $^n/_{100}$-$V^{\cdot\cdot}$.

Das Rohr wurde zugeschmolzen, in kochendes Wasser getaucht und 15 Minuten auf 100° erhitzt. Nach Abkühlung wurde der Inhalt auf 100 *cc* verdünnt und mit $^n/_{100}$-Thiosulfat titriert. Je 10 *cc* der Lösung verbrauchten:

18,42; 18,36; 18,38; 18,38 *cc* Thiosulfat
Mittel = 18,38 *cc* Thiosulfat = 0,03756 *g* $KClO_3$
statt 18,33 „ „ = 0,03745 „ „
Fehler = + 0,25 % = + 0,00012 „ „

3. Der Versuch wurde wiederholt, indem ein 50 *cc*-Messkolben mit gut eingeschliffenem Stöpsel verwendet wurde. Der Stöpsel wurde mit Draht befestigt. Die angewendeten Substanzmengen wurden den früheren gleich genommen. Nach Abkühlung des Kolbens wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Jodkaliumlösung auf 100 *cc* verdünnt. Je 10 *cc* der Lösung verbrauchten:

18,36; 18,27; 18,34; 18,34 *cc* Thiosulfat
Mittel = 18,33 *cc* Thiosulfat = 0,03745 *g* $KClO_3$
statt 18,33 „ „ = 0,03745 „ „
Fehler ± 00 % = 0,00000 „ „

Aus diesen beiläufigen Versuchen geht hervor, dass die vorgeschlagene Methode der Anwendung fähig ist. Bei kleinen Chloratmengen müssen selbstverständlich alle Lösungen vorher durch Auspumpen von Luft befreit werden.

Leipzig, Januar 1907.

Physikalisch chemisches Institut der Universität.

Gasentwicklungsapparat.

Von

A. Kleine.

Wohl kein zweiter Apparat hat in den letzten Jahren eine solche mannigfaltige Umänderung erfahren wie der Kipp'sche Gasentwicklungsapparat. Noch fortwährend werden neue Apparate, welche eine Verbesserung darstellen sollen, beschrieben. Diese Gasentwicklungsapparate zerfallen in zwei Gruppen. Bei der ersten Gruppe tritt die Säure mittels eines Druckbehälters von unten her an die festen Stoffe heran, wobei dann die Gasentwicklung stattfindet. Beim Schliessen des Apparates geht die Säure in den Druckbehälter zurück. Diese Apparate haben den Nachteil, dass ein nicht unbeträchtlicher Teil der Säure, die zur Druckgebung erforderlich ist, nicht mit in Reaktion tritt, sondern immer in der Höhe verbleibt.

Bei den zur zweiten Gruppe gehörenden Apparaten tropft die Säure aus einer Druckflasche auf die festen Stoffe. Dieselben gestatten zwar eine Ausnutzung der Drucksäure, aber erfahrungsgemäfs findet, da die einmal in Reaktion getretene Säure nicht wieder beim Schliessen des Apparates in die Druckflasche zurücksteigt, bei diesen Apparaten nach dem Schliessen des Gasentnahmerohres noch Gasentwicklung statt. Die Entwicklung des Gases geschieht auch nicht so gleichmäfsig wie bei den Apparaten der ersten Gruppe, namentlich bei Entnahme von nur kleinen Mengen des Gases. Ausserdem entwickeln diese Apparate, ebenso wie die Kipp-schen, sehr oft dann am meisten Gas, wenn man dasselbe nicht nötig hat.

Fig. 28.

Der hier beschriebene Gasentwicklungsapparat (Figur 28) gehört zur ersten Gruppe, gestattet aber ein Ausnutzen der ganzen Säure, einschliesslich der Drucksäure, bis auf einige Zehntel-Prozente und entwickelt zu jeder Zeit kleine und grosse Mengen Gas. Derselbe besteht, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, aus einem Säurebehälter D, den Säuredruckgefässen B und C und dem Gefässe A,

dessen Rohr 10—20 *mm* in die Säureflasche D ragt. Das Rohr des Druckgefässes C reicht bis zum Boden, wohingegen das Rohr des Gefässes B nur etwa 60 *mm* in die Flasche ragt. Nachdem das Gefäss A mit Schwefeleisen, Zink oder Marmor beschickt ist, wird durch das Gefäss B die verdünnte Säure eingefüllt, bis die Säureflasche ganz und das Gefäss B bis zur Hälfte gefüllt ist. Damit die Säure nicht in das Gefäss C steigen kann, wird dieses mit einem Quetschhahn oder Glasstab geschlossen.

Durch Öffnen des Hahnes am Gefässe A findet die Entwicklung des Gases statt. Sobald der Hahn geschlossen wird, tritt die Säure zurück und die Gasentwicklung hört sofort auf. In der Flasche D trennen sich die gesättigte und ungesättigte Säure, indem die gesättigte, schwere Säure sich im unteren Teile der Flasche D sammelt und die ungesättigte frische Säure nach oben steigt, so dass beim Entwickeln des Gases immer die frische Säure zur Reaktion kommt. Um nun die in dem Druckgefässe B befindliche ungesättigte Säure zur Reaktion zu bringen, nachdem die Säure in der Flasche D verbraucht ist, öffne man den Quetschhahn des Druckgefässes C und drücke mit einem Gummigebläse, welches man mit der Druckflasche B verbunden hat, die in diesem Gefässe befindliche Säure in die Flasche D. Hierbei steigt, da das Rohr des Druckbehälters C bis zum Boden reicht, die verbrauchte Säure in C.

Nunmehr schliesse man das Druckgefäss B, damit die Säure in diesem Gefäss nicht mehr steigen kann. Zur Druckgebung bei der Gasentwicklung wirkt jetzt die verbrauchte Säure, wohingegen die vorher als Drucksäure benutze zur Gasentwicklung dient. Ist auch diese Säure verbraucht, so entleere man den Apparat in folgender Weise: Man drückt zunächst mit einem Gummigebläse, welches mit dem Gefässe A verbunden wird, die Säure in B und C hoch und schliesse die Gefässe mit einem Quetschhahn ab, damit die Säure ihren Stand behalten muss. Darauf bringt man in die Durchbohrung des Stopfens, welcher sich in der Mitte der Flasche D befindet, ein Heberrohr und öffnet die Quetschhähne, worauf die Säure durch das Heberrohr abfliesst. Wird der feste Stoff früher verbraucht als die Flüssigkeit, so drücke man die Säure in dem Gefässe hoch, in welchem sich dieselbe befindet, schliesst dasselbe ab, öffnet die Flasche A, füllt mit neuen Stücken, setzt den Stopfen wieder auf und öffnet den Quetschhahn des Druckgefässes, worauf die Entwicklung von neuem wieder beginnt.

Der Apparat wird von der Firma Ströhlein u. Co., Fabrik chemischer Apparate, Düsseldorf, in den Handel gebracht.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Über die Reaktionsfähigkeit von Säuren in alkoholischer Lösung berichtet E. Petersen[1]). Die relative Stärke der Säuren, ihre Reaktionsfähigkeit, ist schon des öfteren ermittelt worden, stets aber handelte es sich um wässrige Lösungen von Säuren. Auf andere Lösungsmittel sind diese Untersuchungen kaum ausgedehnt worden.

Zu seinen Versuchen benutzte Petersen einen Apparat, der die genaue Einhaltung der Versuchstemperatur von 100 ° C. gestattet. Die Vorrichtung besteht aus einem Wasserbad mit festem Deckel. Zur Anbringung eines Thermometers, eines Rückflusskühlers und des Behälters für die zu untersuchende Flüssigkeit sind drei Löcher in dem Deckel vorgesehen. Der Kühler steht in luftdichter Verbindung mit einem Glaszylinder, der als Druckregulator dient, und dessen spezielle Einrichtung aus der vorliegenden Quelle nicht genau ersehen werden kann. Er soll es ermöglichen, die Temperatur bis auf $^1/_{20}$ ° genau zu regeln.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Kölbchen in den zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten Behälter gebracht.

Die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Fettsäuren bei der Esterbildung in alkoholischer Lösung ergab, dass dieselbe bei den einzelnen Säuren verschieden gross ist. Für jede Säure lässt sich ein Koëffizient berechnen, dessen Grösse der Natur der Säure entspricht.

Die Bestimmung der partiellen Zerlegung von Natriumsalzen der Fettsäuren mittels Dichloressigsäure hingegen zeigte, dass hier die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen untersuchten Fettsäuren ungefähr gleich gross ist.

---

[1]) Overs. over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1906, II, 41; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 230.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Silikaten, deren Schmelzgeschwindigkeit nur gering ist, werden mit Vorteil optische Methoden herangezogen. C. Doelter[1]) benutzt für derartige Untersuchungen ein Polarisationsmikroskop mit kleinem, elektrischem Ofen zum Anheizen. Bei schnell schmelzenden Silikaten lässt sich die Bestimmung des Schmelzpunkts nach der üblichen, thermischen Methode ausführen; der Stillstand des Thermometers zeigt den Schmelzpunkt an.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit der Luft zu Demonstrationszwecken benutzt man in der Regel eine Glaskugel mit Hahnverschluss. Sie wird vor und nach dem Evakuieren gewogen. Das Volumen der gewogenen Luft wird durch Wägung der mit Wasser gefüllten Kugel bestimmt. Für die meisten genaueren Wagen ist aber eine solche mit Wasser gefüllte Kugel zu schwer, auch ist das Trocknen der Kugel nach jeder Bestimmung zu umständlich. G. Junge[2]) schlägt daher vor, das in die evakuierte Glaskugel eintretende Luftvolumen zu messen; er tut dies auf folgende Weise:

Ein mit Luft gefülltes Messrohr wird in das Wasser einer pneumatischen Wanne gestülpt. In den oberen Teil des Messrohrs reicht ein gebogenes Glasrohr, das durch ein Schlauchstück mit der evakuierten Kugel verbunden wird. Beim Öffnen des Hahns an der Kugel steigt das Wasser in der Messröhre so lange, bis die Luft in der Glaskugel nahezu unter Atmosphärendruck steht. Das Volumen der in das Messrohr eingetretenen Wassermenge ist gleich dem Volumen der gewogenen Luft.

Einfacher und genauer erscheint es jedoch, in die Kugel Luft hineinzupumpen, nach der Wägung den Hahn zu öffnen und die entweichende Luft in einer Messröhre unter Wasser aufzufangen.

Über den Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur berichtet Franz Fischer[3]). Die interessanten Untersuchungen lassen es ausser Zweifel, dass bei hoher Temperatur eine grosse Menge chemischer Verbindungen besteht, deren Nachweis bisher nicht gelungen

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 1906, S. 617; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 286.

[2]) Zeitschrift f. physikal. u. chem. Unterricht **19**, 104; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 285.

[3]) Chemiker-Zeitung **30**, 1291; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 940, 2557 und 3631.

ist, weil sie sich während der Abkühlung wieder zersetzen. Da die Untersuchungen grosse Schwierigkeiten bieten, ist unsere Kenntnis über die betreffenden Vorgänge noch gering.

F. Fischer beschreibt nun einige Fälle, in denen es gelang, die bei hoher Temperatur bestehenden Verbindungen nachzuweisen.

Fig. 29.

Einen Absorptionsapparat zur technischen Untersuchung von Gasen, die nur wenig von den zu bestimmenden Bestandteilen enthalten, hat C. J. Gülich[1]) konstruiert. Die Vorrichtung beruht auf dem Gegenstromprinzip; sie ermöglicht die rasche und doch genaue Ausführung von Betriebsanalysen.

Eine Zweikugelflasche a a^1, nach Art der beiden unteren Flaschen des Kipp'schen Apparats, ist mit Quecksilberverschluss b versehen (siehe Figur 29). Eine drehbare, hohle Spindel c mit leicht gebogenen Zweigrohren d, die an der Spitze Auslauföffnungen haben und von denen sich je zwei in jeder Kugel befinden, lagert in der Glaskappe e, durch deren Ansatzrohr u die Absorptionsflüssigkeit in den Apparat eintritt. Diese fliesst aus einem höher stehenden Sammelbehälter durch seitliche Öffnungen in der Spindel bei e in diese ein und gelangt durch deren Arme in die Kugeln a und a^1. Die Spindel gerät hierdurch in lebhafte Drehung. Das durch das Einführungsrohr f eintretende Gas umspült in a^1 eine Kalotte und begegnet der herabrieselnden, fein verteilten Absorptionsflüssigkeit, tritt dann durch den engen Hals g in die obere Kugel a, wo es wieder mit neuer, unverbrauchter Waschflüssigkeit in Berührung kommt. Durch das Ansatzrohr h gelangt das Gas zum Messer; die Lösung sammelt sich in der Flasche k.

[1]) Chemiker-Zeitung 30, 1302.

Eine Überlaufvorrichtung m verhindert ein Austreten des Gases nach unten. Sobald alle Waschflüssigkeit verbraucht ist, wird die Gaszufuhr abgestellt. Das Sammelgefäss wird direkt zur Titration benutzt, nachdem der ganze Apparat mit Wasser nachgewaschen worden ist.

Durch die beständige intensive Waschung mit der Absorptionsflüssigkeit, und zwar stets mit frischer Lösung, gelingt es, auch solche Gase in kurzer Zeit zu absorbieren, die nur in geringer Menge vorhanden sind.

Über den Kolloidzustand spricht Rohland[1]) seine Ansicht in dem Sinne aus, dass nach seiner Annahme wohl jeder Stoff unter geeigneten Bedingungen und mit passenden Mitteln in den kolloidalen Zustand übergeführt werden könne. Der kolloidale Zustand sei als das primäre Stadium anzusehen, der amorphe und kristalloide als das sekundäre. Jeder Kristallbildung gehe ein Zeitpunkt voraus, in dem die Teilchen wie die der Kolloide sehr fein verteilt seien. Wegen der Schnelligkeit, mit der dieser Übergang erfolge, liesse sich dieser kolloidale Zwischenzustand bis jetzt selbst mit unsern schärfsten Mikroskopen nicht wahrnehmen.

Untersuchungen über die Eigenschaften von auf elektrischem Wege hergestellten kolloidalen Lösungen liegen von E. F. Burton[2]) vor. Gemessen wurde der Durchmesser der Teilchen nach der etwas abgeänderten Methode von Zsigmondy und Siedentopf, und zwar bei elektrisch bereiteten kolloidalen Lösungen von Gold, Silber und Platin. Derselbe liegt zwischen 2 und 6×10^{-5} *cm*. Zur Feststellung der Wanderungsgeschwindigkeit wurden Messungen an wässrigen, kolloidalen Lösungen von Platin, Gold, Silber, Wismut, Blei und Eisen vorgenommen. Die ermittelten Werte liegen zwischen $23{,}6 \times 10^{-5}$ für Silber und $11{,}0 \times 10^{-5}$ für Wismut. Während Platin, Gold und Silber zur Anode wandern, streben Wismut, Blei und Eisen der Kathode zu.

Da die Wanderungsgeschwindigkeit nicht von den bei der Herstellung der Lösungen benutzten Strömen abhängig ist, zieht Burton den Schluss, dass auch die Grösse der Teilchen auf ihre Wanderungs-

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie u. Industrie der Kolloide **1**, 201; durch Chemiker-Zeitung **31**, R. 73.

[2]) Phil. Mag. **11**, 425; durch the Journal of the Amer. Chem. Society **28**, Review, 551.

geschwindigkeit ohne Einfluss ist, wie das von Lamb schon theoretisch abgeleitet worden war.

Auch Lösungen, bei denen Äthyl-Methyl-Alkohol und Malonester als Lösungsmittel dienten, wurden zur Untersuchung herangezogen.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Über die Brauchbarkeit von Nickelgefässen im Laboratorium veröffentlicht L'Hôte[1]) eine Arbeit. Aus ihr geht hervor, dass aus reinem Nickel hergestellte Gerätschaften von konzentrierten und verdünnten Mineralsäuren angegriffen werden, während sie sich der Einwirkung schmelzender Alkalien gegenüber intakt verhalten. Erhitzt man solche Gefässe zur Rotglut, so absorbieren sie aus der Flamme Kohlenstoff, indem sich gleichzeitig ihr Gewicht ändert. Weiterhin erweisen sich auf galvanischem Wege vergoldete Nickeltiegel etc. gegen Säuren durchaus widerstandsfähig, aber sie vertragen ein Erhitzen auf hohe Temperatur nicht. Mit einem Platinüberzug versehene Nickelgerätschaften zeigen sich sehr wenig haltbar.

Einen Tiegelkühler zur Bestimmung der Alkalien nach L. Smith bringt R. L. Steinlen[2]) in Vorschlag. Wie dieser angibt, erzielt man bei der Bestimmung der Alkalien in Silikaten nach der von L. Smith[3]) angegebenen Methode günstige Resultate, und zwar in weit kürzerer Zeit, als nach dem Flusssäure-Verfahren. Nach dem zuletzt genannten Autor wird der Aufschluss der Silikate im Prinzip durch Glühen mit einem aus Kalziumkarbonat und Ammoniumchlorid bestehenden Gemenge vollzogen. Bei diesem Prozess ist es nun angezeigt, um einer Verflüchtigung der Alkalichloride vorzubeugen, den Deckel des Schmelztiegels zu kühlen. Am einfachsten erreicht man dies durch ein niedriges, aus Resistenzglas angefertigtes Becherglas, welches keinen Ausguss besitzt und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist.

---

[1]) Pharm. Zeitung 1906, S. 425; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 695.

[2]) Chemiker-Zeitung **29**, 364.

[3]) L. Smith, Annalen d. Chemie u. Pharm. **159**, 82 (1871); vergl. diese Zeitschrift **11**, 87.

Durch die eine Öffnung geht das Zuleitungsrohr des Kühlwassers bis auf den Boden des Gläschens, während die zweite das Ableitungsrohr aufnimmt. Dieser kleine Kühler, welcher auf den Tiegeldeckel gesetzt wird, erfüllt nun durchaus seinen Zweck, indem ein zwischen Deckel und Kühlerboden gelegtes Stückchen Ammoniumchlorid sich nicht verflüchtigte. Noch besser eignet sich ein speziell für den Zweck hergestelltes, oben und unten geschlossenes Gefässchen aus dünnem Resistenzglas, in dessen obere Wandung das Ab- und Zuleitungsrohr eingeschmolzen sind. Letzteres ist im Innern des Gefässchens schlangenförmig gewunden (so dass das Wasser vorgewärmt auf den Boden gelangt) und endigt gerade über der Mitte des Bodens. Bei einem Tiegel von 60 *cc* Inhalt gibt der Verfasser dem Kühler einem Durchmesser von 44 *mm* und eine Höhe von 35 *mm*.

Damit sich zwischen dem Kühlerboden und dem Tiegeldeckel kein Kondensationswasser bilden kann, welches durch plötzliches Aufsieden den Apparat zersprengen könnte, empfiehlt es sich, den Kühler nicht direkt auf den Tiegeldeckel zu stellen, sondern, zirka $^1/_2$ *mm* entfernt, über diesem aufzuhängen.

Den Apparat kann man durch die Firma Dr. H. Göckel, Berlin W, beziehen.

Ein Sicherheitskühler für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen ist von A. Besson[1]) in folgender Weise konstruiert worden. Der Kühlermantel eines vertikal stehenden Kühlers besitzt auf der oberen, an das Kühlrohr anschliessenden Fläche, welche zu diesem Zwecke verbreitert ist, 2 kleine Stutzen, die zu beiden Seiten des genannten Rohres senkrecht angeschmolzen sind. In dem einen derselben sitzt eine mit zwei Kugeln versehene und mit Wasser gefüllte Sicherheitsröhre; der andere steht durch einen Gummischlauch mit einem passend gebogenen Glasrohr in Verbindung, welches mittels durchbohrten Stopfens in die obere Mündung des Kühlrohrs eingesetzt ist. Sobald nun infolge zu heftiger Erhitzung das Extraktionsmittel, respektive sein Dampf, aus letzterem übersteigt, wird es durch die oben genannte Verbindungsröhre in das im Kühlmantel befindliche Wasser geleitet und von diesem fortgespült. Für den Fall jedoch, dass Spuren der Flüssigkeit in jenem zurückbleiben sollten, tritt das Sicherheitsrohr als Absperrungsvorrichtung in Wirksamkeit.

[1]) Collegium 1906, S. 222—23; durch Chem. Zentralblatt 77, II, 998.

Mit der Anfertigung des Apparates befasst sich F. Mollenkopf, Stuttgart.

Ein Wägegläschen für Flüssigkeiten beschreibt K. Buschmann [1]). In die Wandung des Gefässes ist dicht über dem Boden ein Ausflussrohr angeschmolzen, welches zunächst schräg aufwärts und dann abwärts gebogen ist. In dem Hals des Wägegläschens sitzt ein innen hohler und oben offener, eingeschliffener Stopfen, welcher durch einen Gummiballon verschlossen und an einer seitlichen Stelle der Schlifffläche durchbohrt ist. In der Höhe dieser Öffnung liegt in der Wandung des Gefässhalses die Ausmündung einer Rinne, welche in das Innere des Wägeglases führt. Bei der Benutzung füllt man das Gefäss mit Flüssigkeit, setzt den Stopfen so auf, dass seine Öffnung sich nicht mit der Rinne deckt, und wägt. Dann dreht man den Stopfen so, dass Rinne und Bohrung auf einander stehen und presst mittels des Gummiballons die gewünschte Menge der Flüssigkeit in ein anderes Gefäss über. Nach Drehung des Stopfens in die erste Stellung wird das Gläschen wieder gewogen. Sodann kann in gleicher Weise eine zweite, dritte etc. Probeentnahme erfolgen.

Die Anfertigung des Apparats geschieht durch die Firma Glasinstrumenten-Fabrik F. A. Kühnlenz, Frauenwalde i. Th.

Einen verbesserten Kipp'schen Apparat hat Oskar Glaser [2]) angegeben. Um den Verbrauch an Schwefeleisen, kohlensaurem Kalk, Zink etc. möglichst zu verringern, lässt der Verfasser beim Ausserbetriebsetzen des Apparats die Flüssigkeit teilweise abfliessen, so dass die Nachentwicklung des Gases auf ein Minimum beschränkt wird. Zu diesem Zwecke verschliesst der Verfasser den Tubus der untersten Kugel eines Kipp'schen Apparats mittels eines durchbohrten Stopfens. Durch seine Öffnung geht der kürzere Schenkel einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, deren längerer durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verschlossen ist. Befindet sich der Apparat in Tätigkeit, so ist der längere Schenkel des Rohres senkrecht nach oben gerichtet, während man ihn, sobald die Gasentwicklung unterbrochen ist, um 180° dreht, so dass er vertikal abwärts steht. Durch Öffnen des Quetschhahnes lässt man nun soviel von dem Gemisch der Säure und Salzlösung in ein Gefäss ablaufen, bis das Niveau der Flüssigkeit im Apparat

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 1060.
[2]) Chemiker-Zeitung **29**, 365.

unterhalb der zweiten Einschnürung in der unteren Kugel steht. Vor dem erneuten Gebrauch des Apparats giesst man die abgelassene Flüssigkeit wieder in die obere Kugel zurück.

Die Vorrichtung scheint mir in erster Linie Schutz gegen Überlaufen des Apparates bei zu starker Nachentwicklung zu bieten. Diese selbst stellt, so lange dies Überlaufen nicht eintritt, keinen Verlust an dem festen Entwickler dar, da ja das Gas nicht verloren geht. W. T.

Eine neue automatische Pipette wird von M. Stein[1]) empfohlen. In das etwas erweiterte Rohr einer Pipette — und zwar unterhalb seines Übergangs in ihren Bauch — ist eine Glasröhre so eingeschmolzen, dass um dieselbe ein mantelförmiger, unten geschlossener Raum in der Pipette entsteht. Sie ragt bis in ihren oberen, gleichfalls erweiterten Teil und mündet hier in einen kurzen, rechtwinklig umgebogenen Arm aus. Dicht über der Ansatzstelle des unteren Endes des Innenrohres ist am Pipettenrohr eine seitliche Abflussröhre angebracht, welche sich im rechten Winkel abwärts wendet und durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verschlossen ist. Das Füllen dieser Pipette geschieht durch Ansaugen oder mittels Druckluft. Soll letztere verwendet werden, so verschliesst man das die betreffende Flüssigkeit enthaltende Vorratsgefäss mit einem dreifach durchborten Stopfen. Durch die eine Öffnung geht das untere Pipettenrohr bis beinahe auf den Boden der Flasche, während die zweite eine Röhre aufnimmt, welche kurz unter dem Stopfen endigt und oberhalb desselben mit Gummischlauch und Quetschhahn verschliessbar ist; in der dritten Durchbohrung endlich steckt gleichfalls ein kurzes Rohr, an welches ein Gummigebläse angeschlossen wird. Mittels dieses wird nun die Flüssigkeit durch die Pipette in die anschliessende, eingeschmolzene Röhre gedrückt, aus welcher erstere in den Pipettenraum überläuft. Man lässt die Flüssigkeit in diesem aufsteigen, bis ihr Spiegel über der Mündung des Innenrohrs steht, und öffnet den Quetschhahn der im Stopfen sitzenden Röhre. Infolge dessen fliesst die Flüssigkeit durch das Innenrohr zurück und die Pipette bleibt bis zu der oberen Mündung dieses Innenrohrs (die der oberen Marke der Pipette entspricht) gefüllt. Durch Öffnen des Abflussrohrs kann sodann die Lösung bis zur unteren Marke abgelassen werden. — Die Vorzüge, welche diese Vorrichtung vor anderen hierher gehörigen Apparaten aufweist, liegen in der bequemen Handhabung und

[1]) Österreichische Ch r-Zeitung 9, 276.

der aus ihrem einfachen Bau folgenden geringen Gefahr der Zerbrechlichkeit. Namentlich erweist sich die Abwesenheit eingeschliffener Glashähne für das Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten als besonders vorteilhaft.

Die Firma W. J. Rohrbeck's Nachfl. befasst sich mit der Herstellung des Apparats.

Ein Pipettenglas für mikroskopische Reagenzien hat Schürhoff[1]) konstruiert. Er ersetzt das übliche Gummihütchen der Pipette durch ein den oberen Teil der Pipette umschliessendes, oben geschlossenes Glasrohr, welches mittels eines das Pipettenrohr umfassenden Gummirings gedichtet ist. Dieser Gummiring ist mit Glyzerin befeuchtet und gleitet deshalb leicht auf dem Pipettenrohr. Zieht man die Glaskappe in die Höhe, so füllt sich die in den Inhalt der Flasche eingetauchte Pipette. Schiebt man nach dem Herausnehmen der Pipette die Glaskappe nieder, so fliesst die Flüssigkeit heraus. Die Vorrichtung empfiehlt sich namentlich bei solchen Reagenzien, die die Kautschukkappen angreifen.

Über alkoholische Kalilauge macht M. Kitt[2]) interessante Mitteilungen, die sich namentlich auf die Ursache des Gelbwerdens der Lauge beziehen und deshalb speziell von Bedeutung für die Herstellung der Kalilauge sind, wie sie bei der Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten Verwendung findet.

Der Verfasser schüttelte bei einer Versuchsreihe den zur Lösung des Kalis benutzten Alkohol mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er eine rötliche Färbung angenommen hatte, und destillierte ihn alsdann fraktioniert. Die einzelnen Anteile des Destillats wurden nun nacheinander mit Aetzkali erwärmt und von ihnen erst diejenigen zur Herstellung der Lauge verwendet, welche bei der genannten Prüfung sich nicht mehr gelb färbten.

Bei einer anderen Versuchsreihe verfuhr er ebenso, nur dass er den Alkohol vor der Destillation nicht mit Permanganat schüttelte.

Es stellte sich heraus, dass man im ersteren Falle weit mehr Alkohol abdestillieren muss, ehe das Destillat nicht mehr mit Alkali gelb wird, als in letzterem Falle. Auch blieb, wenn in beiden Fällen

[1]) Pharm. Zeitung **51**, 391; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 369.
[2]) Chemische Revue für die Fett- und Harzindustrie **11**, 173.

nur die bei der Vorprüfung geeignet befundenen Anteile des Destillates benutzt wurden, die mit dem nach der letztgenannten Art gereinigten Alkohol hergestellte Lauge heller und länger haltbar. Der Verfasser sieht den Grund für die bei der Behandlung des Alkohols mit Ätzkali auftretende Gelbfärbung in dem beigemengten Aldehyd, welches mit dem Alkali reagiert und dessen Menge durch den Zusatz des Kaliumpermanganats vergrössert wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Das Verhalten von Körpern mit Hydroxylgruppen gegen alkalische Quecksilberjodidlösung hat L. Rosenthaler[1]) eingehend studiert. Die Versuche wurden so vorgenommen, dass die zu prüfenden Substanzen mit Nessler's Reagens erhitzt und 1 Minute lang damit im Sieden erhalten wurden. Folgende Verbindungen wurden der Prüfung unterworfen. Einwertige primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, mehrwertige Alkohole, Oxysäuren, ein- und mehrwertige Phenole und Phenolsäuren. Von den meisten dieser Substanzen wird Nessler's Reagens unter den angegebenen Bedingungen reduziert und zwar von allen Körpern mit primär oder sekundär alkoholischer Hydroxylgruppe. Körper mit tertiär-alkoholischem Hydroxyl reduzieren nicht. Die phenolischen Hydroxyle zeigen ein weniger übersichtliches Verhaiten gegenüber Nessler's-Reagens. Die bei der Einwirkung von Nessler's Reagens auf obige Körperklassen entstehenden Verbindungen und Reaktionen sind noch nicht studiert. Jedenfalls lässt sich Nessler's Reagens zur Prüfung auf primär- und sekundär-alkoholische Hydroxylgruppen anwenden und zur Unterscheidung dieser von tertiären. So kann es zum Beispiel zur Prüfung von Amylenhydrat auf Gärungsamylalkohol und von Zitronensäure auf Weinsteinsäure dienen. Andererseits mahnt aber das Verhalten alkalischer Quecksilberjodidlösung gegen hydroxylhaltige Körper zur Vorsicht bei ihrer Verwendung zum Nachweis und zur Bestimmung des Zuckers in der Harnanalyse.

---

[1]) Archiv der Pharmazie **244**, 373.

Zur Unterscheidung des Formaldehyds von Azetaldehyd empfiehlt Alexander Leys[1]) ein Verfahren, welches auf dem Verhalten des Azetaldehydes zu Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Natriumchlorid oder Natriumsulfit beruht. Man löst 1 *g* Merkurioxyd in 100 *g* 5-prozentiger Natriumsulfitlösung als Reagens. Dazu setzt man die sehr verdünnte Aldehydlösung und macht dann mit 10-prozentiger Kaliumkarbonatlösung alkalisch; es bildet sich sofort bei den geringsten Spuren Azetaldehyd ein in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Formaldehyd, Furfurol, Aldosen und gewisse aromatische Aldehyde geben diese Reaktion nicht, da sie wahrscheinlich an das Vorhandensein der Gruppe $-CH_2.CHO$ gebunden ist. Zum Nachweis von Azetaldehyd in Formaldehyd kann diese Reaktion gute Dienste leisten.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Einen Beitrag zur Stickstoffbestimmung liefert A. Hebebrand[2]). Er empfiehlt bei der Destillation des Ammoniaks als Vorlage einen Erlenmeyer-Kolben, welcher mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung geht das Destillationsrohr, während in der anderen sich ein beiderseits offenes Röhrchen befindet, welches an seinem untern Ende wenig erweitert und dann nach oben umgebogen ist. Vor der Destillation bringt man in diese Biegung einige Tropfen der in der Vorlage befindlichen Titersäure, so dass dadurch ein Verschluss gebildet wird und Ammoniak nicht entweichen kann.

Besser bewährt sich ein Erlenmeyer-Kolben mit angeblasenem U-Rohr. Letzteres befindet sich etwa in halber Höhe des Kolbens und wird vor der Destillation ebenfalls mit Titersäure beschickt. Bei gleichmäfsiger Destillation findet ein Zurücksteigen der Säure nicht statt, und ein Ammoniakverlust ist auch hierbei nicht zu befürchten.

Über Neuerungen bei der Elementaranalyse nach Dennstedt haben wir vor kurzem berichtet.[3]) Im Anschluss an das dort mitgeteilte erwähnen wir eine weitere Abhandlung von J. Marek[4]). Auf die Dennstedt'schen Bemerkungen zu J. Marek's Vorschlag, nämlich

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. **22**, 108; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 633.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **5**. 61.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 453.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 237.

Verwendung einer 5 *cm* langen Kupferoxydspirale bei der organischen Elementaranalyse, entgegnet Marek, dass er von der Dennstedtschen Anordnung nur die Einsatzweise beibehalten habe. Bezüglich der Wirkungsweise des Platins ist er derselben Ansicht wie Dennstedt, auch ist es ihm bekannt, dass schon eine 2 *cm* lange Kupferoxydschicht in den meisten Fällen ausreicht. Eine 5 *cm* lange Schicht wurde gewählt, um für alle Fälle und für alle Substanzen eine vollkommenere Verbrennung zu erreichen, ohne auf die genaue Einstellung an Substanzvergasung und Sauerstoffstrom grosse Aufmerksamkeit verwenden zu müssen. Ob die gleichzeitige Bestimmung der Halogene nach Dennstedt ohne jeden Mangel ist, dürfte angesichts der Befunde von Hermann[1]) noch zweifelhaft sein.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur quantitativen Bestimmung von Azeton gibt J. M. Auld[2]) folgende Methode an: Eine etwa 0,1—0,2 *g* Azeton enthaltende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit gibt man in einen mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben, verdünnt etwas mit Wasser und setzt 20 bis 30 *cc* 10-prozentige Kalilauge hinzu. Unter Erwärmen auf dem Wasserbade lässt man durch den Tropftrichter bis zur schwachen Gelbfärbung eine Bromlösung zufliessen, welche 200 *g* Brom und 250 *g* Bromkalium im Liter enthält. Der Überschuss an Brom wird durch kurzes Aufkochen mit Kalilauge wieder entfernt, worauf man das gebildete Bromoform abdestilliert. Man spült den Kühler mit wenig Alkohol nach, gibt zum Destillat noch 50 *cc* Alkohol und so viel festes Ätzkali, dass eine etwa 10-prozentige Lösung entsteht. Durch dreiviertelstündiges Kochen am Rückflusskühler wird alsdann das Bromoform zersetzt.

Nach dem Erkalten neutralisiert man mit verdünnter Salpetersäure, füllt auf 500 *cc* auf und bestimmt in einem Teile der Lösung durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung die Brommenge.

240 Teile Brom entsprechen 58 Teilen Azeton.

Der Verfasser empfiehlt dies Verfahren besonders zur Bestimmung des Azetons im Holzgeist. Man verdünnt dabei letzteren mit der zehnfachen Menge Wasser und verwendet von dieser Lösung dann 5 *cc* zur Bestimmung.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 236.

[2]) Apotheker-Zeitung 1906, S. 192; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 285.

Über die quantitative Bestimmung des Chloralhydrats berichtet F. E. Wallis[1]).

Die Bestimmung des Chloralhydrats durch Erhitzen mit überschüssiger Normal-Natronlauge und Zurückbestimmen der letzteren mit Normal-Säure liefert, wie schon Hinrichs zeigte, ganz unzuverlässige Resultate, indem das überschüssige Natron auf das bei der Reaktion gebildete Chloroform weiter einwirkt unter Bildung von ameisensaurem Natron. Die Werte schwanken daher je nach der Dauer des Erhitzens.

Wallis modifizierte nun diese Methode insofern, als er die Zersetzung direkt bis zur Ameisensäure gehen lässt nach der Gleichung:

$$CCl_3CH(OH)_2 + 5\,NaOH = 3\,NaCl + 2\,HCOONa + 3\,H_2O.$$

Zur Ausführung werden 0,1 *g* Chloralhydrat in 10 *cc* Alkohol gelöst und mit 10 *cc* Normal-Natronlauge in eine gut schliessende Stöpselflasche gebracht; man befestigt den Stopfen und erhitzt 3 Stunden lang im Wasserbade. Hierauf wird mit Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert und das gebildete Kochsalz mit Silbernitratlösung titriert.

Von letzterer sollen jedoch nicht über 18,3 und nicht unter 18,1 *cc* verbraucht werden.

Eine Bemerkung über Collin veröffentlichen J. T. Wood und S. R. Trotman[2]) Bei der von Parker und Payne[3]) angegebenen Gerbstoffbestimmungsmethode wird der Gerbstoff durch eine neutrale Lösung von Collin entfernt. Nach den von den Verfassern angestellten Untersuchungen besteht letzteres aus einem wechselnden Gemisch von Gelatine, Gelatosen und Peptonen. Die Zusammensetzung ist abhängig von der Temperatur und der Zeitdauer des Erhitzens. Dieser verschiedene Gehalt der Collinlösung ist bei der Fällung des Gerbstoffs zu berücksichtigen, indem die Gelatine auf die Gallusgerbsäure anders einwirkt als die Peptone. Man hat daher nach Parker stets einen Überschuss an Collinlösung anzuwenden, so dass die vorhandene Gelatine zur Fällung des Tannins ausreicht. Auch ist bei der Bestimmung kein Knochenleim, sondern Hautleim zu verwenden.

---

[1]) Pharm. Journ. 1906; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **60**, 160.

[2]) Ledermarkt, Colleg. 1905, S. 40; durch Chemiker-Zeitung **29**, R. 85.

[3]) Chemiker-Zeitung **28**, R. 299.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Ueber den Wassergehalt von Schweineschmalz liegt eine Arbeit von Ed. Polenske[1]) vor. Der Wassergehalt des als Speisefett feilgehaltenen Schweineschmalzes beträgt im allgemeinen weniger als 1 %. Das fabrikmäfsig aus dem stets wasserhaltigen Rohmaterial entweder durch Abschmelzen über freiem Feuer oder mittels Wasserdampfes abgeschiedene Schweineschmalz stellt bei seiner Schmelztemperatur nach vollständiger Abscheidung des darin verteilten Wassers eine klare durchsichtige Flüssigkeit dar, die noch jene geringe Menge Wasser enthält, die von dem Schmalze gelöst wird. Auch dieses gelöste Wasser lässt sich aus dem Schmalze durch weiteres Erhitzen entfernen, da jedoch Geruch und Geschmack der Ware unter längerem Erhitzen leiden, sieht man hiervon ab und hält in der Praxis das Schmalz für hinreichend wasserfrei, wenn es bei seiner Schmelztemperatur durchsichtig klar ist und keine sichtbaren Wassertröpfchen enthält. Bei 42°, dem mittleren Schmelzpunkte des Schweinefettes, lösen sich etwa 0,15 % Wasser in demselben.

Die gewichtsanalytische Wasserbestimmung im Schmalz leidet darunter, dass dasselbe sich bei 100° sehr leicht oxydiert und schon binnen einer halben Stunde im Trockenschrank eine so merkliche Gewichtszunahme erleidet, dass eine Bestimmung geringer Wassergehalte vollständig illusorisch wird, wenn man dieselbe nicht bei Luftabschluss — das heisst im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom — ausführt. Da aber eine derartige Arbeitsweise für den praktischen Gebrauch viel zu umständlich ist, hat der Verfasser ein anderes Verfahren ausgearbeitet.

Dasselbe stützt sich auf die Zunahme des Lösungsvermögens von Schweineschmalz für Wasser mit der Temperatur; es beruht darauf, dass geschmolzenes Schweineschmalz, das bei höheren, jedoch unter 100° liegenden Temperaturen mit Wasser gesättigt worden ist, sich sofort deutlich trübt, sobald die Temperatur um etwa 2° unter die Sättigungstemperatur herabsinkt. Ein starkwandiges Reagensglas von 9 *cm* Länge

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **25**, 505.

und 18 *cc* Inhalt wird bis zur Höhe von etwa 5,5 *cm* mit der halb verflüssigten Schmalzprobe beschickt. Man verschliesst das Gläschen sofort luftdicht mit einem durchlochten Kautschukstopfen, in dessen Oeffnung ein Anschütz'sches Thermometer so eingesetzt ist, dass die Quecksilberkugel ungefähr bis in die Mitte des Fettes eintaucht. Der Stopfen wird gegen Lockerung gesichert. Man bestimmt nun die Trübungstemperatur derart, dass man das Fett unter beständigem, kräftigem Schütteln des Gläschens allmählich bis auf 95 ° erwärmt und etwa 2 Minuten lang bei fortgesetztem Schütteln auf dieser Temperatur erhält. Wird das Fett hierbei klar, so wird das Gläschen an der Luft so lange weiter geschüttelt, bis sich eine deutlich sichtbare Trübung des Fettes zeigt. Als deutliche Trübung ist die zuerst auftretende Opaleszenz anzusehen; die grösste Abweichung in den beobachteten Trübungstemperaturen betrug 1,5 °. Auf Grund nachstehender Tabelle ist man in der Lage, jeden Wassergehalt im Schweineschmalz, der innerhalb der Grenzen von 0,15 bis 0,45 % liegt, innerhalb kurzer Zeit festzustellen.

Wassergehalt %	Trübungstemperatur ° C.	Temperaturunterschied für 0,01 % ° C.
0,45	95,5	0,94
0,40	90,8	1,16
0,35	85,0	1,96
0,30	75,2	2,14
0,25	64,5	2,30
0,20	53,0	2,50
0,15	40,5	

Im einzelnen wird man so verfahren, dass man das zu prüfende Fett zunächst bis etwas über den beobachteten höchsten Schmelzpunkt des Schweineschmalzes, und zwar auf 50—52 °, erhitzt. Hierbei können sich folgende Erscheinungen zeigen:

1. Das Fett ist bei 50—52 ° klar.[1]) Alsdann schüttelt man das Gläschen so lange an der Luft, bis sein Inhalt die Temperatur von 40 ° angenommen hat. Tritt bei dieser Temperatur keine Trübung ein, so

[1]) Da eine Filtration des Fettes zu vermeiden ist, so muss eine zuweilen im geschmolzenen Schmalze sich zeigende, ganz geringfügige Trübung, die gewöhnlich aus fein verteilter Zellsubstanz des Rohmaterials besteht, von der weit stärkeren Trübung unterschieden werden, die im Schmalze durch Ausscheidung mikroskopischer Wassertröpfchen verursacht wird.

beträgt der Wassergehalt des Schmalzes nicht mehr als 0,15 %. Tritt Trübung ein, so liegt der Wassergehalt zwischen 0,15 und 0,20 %.

2. Das auf 50 bis 52° erwärmte Fett ist deutlich trübe; die Trübung verschwindet aber beim allmählichen Erhitzen auf 95° vollständig. Dann rührt die Trübung von anwesendem Wasser her, dessen Menge 0,20 bis 0,45 % betragen kann und im einzelnen mit Hilfe obiger Tabelle bestimmt wird.

3. Das Fett wird auch bei 95° unter fortwährendem Schütteln nicht klar. Das Schmalz enthält dann entweder mehr als 0,45 % Wasser oder neben Wasser noch Reste von Stoffen in sehr feiner Verteilung, die, wie zum Beispiel Kalk, Fullererde u. s. w., bei der Behandlung minderwertigen Schmalzes Anwendung finden, um ihm den Schein besserer Beschaffenheit zu verleihen. Die Bestimmung des Wassers muss in diesem Falle durch Trocknen bei 100° unter Luftabschluss herbeigeführt werden. Die Anwesenheit der eben genannten Stoffe wird meist an der Eigenart der Trübung erkannt, die sich von der durch Wasser hervorgerufenen deutlich unterscheidet. Ausschlaggebend ist diese Beobachtung indessen nicht, und die Anwesenheit jener Stoffe muss in bekannter Weise besonders erwiesen werden. Schweineschmalz, welches sie auch nur in geringer Menge enthält, sollte im Hinblick auf den Zweck ihrer Anwendung stets beanstandet werden.

Mit Beziehung auf die Beurteilung des Wassergehaltes im Schweineschmalz weist der Verfasser darauf hin, dass die Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker[1]) »Spuren von Wasser« für zulässig erklären. Es empfiehlt sich mit Rücksicht auf die Herstellungsmethoden des Schmalzes im Grossbetrieb den Begriff »Spuren« in diesem Falle nicht zu ängstlich zu interpretieren. Da andererseits der Wassergehalt besserer Sorten amerikanischen Schmalzes 0,2 % selten übersteigt, dürfte sich 0,3 % als zulässige Grenze empfehlen. Es wäre hiernach Schweineschmalz zu beanstanden, wenn seine konstante Trübungstemperatur über 75° C. liegt.

Zur Beurteilung kandierten Kaffees. Die Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker[2]) lassen als oberste Grenze für den abwaschbaren Überzug, bestimmt nach dem Verfahren von A. Hilger[3]),

[1]) Heft I, S. 106.
[2]) Heft 3, S. 32.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 226.

4 % zu. E. Orth[1]) hält das nicht für ausreichend. Versuche, die im Grossbetrieb an drei Kaffeesorten mit dem »als zulässig anerkannten« Zuckerzusatz von 10 % ausgeführt wurden, ergaben viel höhere Werte. Nur in 2 von 29 Versuchen war der Gehalt geringer als 4 %, in den meisten Fällen übertraf er 5 % und stieg zuweilen sogar über 6 und 7 %. Es zeigt sich, dass die Werte um so höher sind, je kürzer die Röstdauer war, und dass sie namentlich am Schluss der Röstzeit rapid fallen.

H. Röttger[2]) — der übrigens auch eine zweckmäfsige Modifikation der Hilger'schen Methode beschreibt — spricht sich demgegenüber für einen Grenzwert von 3 % aus, ja er würde sogar 2,5 % für genügend halten.

Über die Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln liegt eine grössere Arbeit von J. Prescher[3]) vor. Die Methoden, die schliesslich empfohlen werden, sind die bekannten von Jörgensen[4]), von Partheil und Rose[5]) und von Hebebrand[6]). Auch die Angaben über die Vorbereitung von Fleisch, Milch und Margarine zur Borsäurebestimmung bieten nichts wesentlich neues. Wenn ich die Arbeit hier erwähne, so geschieht es hauptsächlich, weil sie eine Reihe zwar vergeblicher, aber nicht uninteressanter Versuche enthält, die Bestimmung der Borsäure auf bisher noch gar nicht oder nur selten herangezogenen Grundlagen aufzubauen. Ich erwähne, dass in diesem Sinne die Fällung als unlösliches Kalziumborat, Kadmiumborat und Chininborat versucht wurde. Ferner wird angegeben, dass Borsäure aus ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniakgas als Ammoniumborat vollständig auszufällen ist; nur gelingt es leider nicht, das Salz unzersetzt zur Wägung zu bringen.

Destilliert man konzentrierte Boraxlösung mit Kalziumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure, so destilliert angeblich Borfluorwasserstoffsäure über. Fügt man zu dem Destillat konzentrierte Salmiaklösung, so erfolgt Umsetzung zu Ammoniumfluorid, freier Salzsäure und freier Borsäure. Mit übergegangene, aus den Reaktionsgefässen stammende Kieselfluor-

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 137.
[2]) Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. 3. Aufl. S. 718 u. 723.
[3]) Archiv d. Pharmazie **242**, 194.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 121.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 127.
[6]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 129.

wasserstoffsäure wird in gleichem Sinne zu Ammoniumfluorid, Salzsäure und unlöslichem Kieseldioxyd zersetzt. Nach Entfernung des letzteren durch Filtration und Abstumpfung der freien Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator, könnte man die Borsäure nach Jörgensen titrieren. Auch dieses Verfahren begegnet praktischen Schwierigkeiten, weil das Kieseldioxyd teilweise kolloidal in Lösung bleibt und den Endpunkt der Titration stört.

Glüht man 1 Mol. Borsäure mit 2 Mol. Phosphorsäure, so erfolgt die Bildung des von G. Meyer[1]) beobachteten unlöslichen Bororthophosphats (BPO_4) quantitativ. Der Überschuss der Phosphorsäure geht in Metaphosphorsäure über und könnte der Schmelze durch Auslaugen mit Wasser entzogen werden. Praktisch ergab sich, dass die Filtration wegen der Beschaffenheit des Bororthophosphats leicht Schwierigkeiten bereitet; ferner wurden die Platingeräte beim Glühen derartig angegriffen, dass siebartige Durchlöcherung eintrat. Eine Verwendung von Quarztiegeln an Stelle der Platintiegel erwies sich gleichfalls als nicht angängig.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Wertbestimmung von Jodol gibt B. Sjollema[2]) das folgende Verfahren an: Man löst 0,5 *g* Jodol in verdünnter Natronlauge von 2,5 Prozent und reduziert diese Lösung durch Kochen mit etwa 4 *g* Zinkstaub; man kocht so lange, bis sich alles Pyrrol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hat, das heisst, ein mit Salzsäure getränkter Tannenspan darf durch die entweichenden Dämpfe nicht mehr rot gefärbt werden. Man trennt dann die trübe Flüssigkeit durch Dekantieren von dem überschüssigen Zinkstaub, setzt zur Bindung des Natriumhydroxyds einen Überschuss von Ammonnitrat, sowie einige Kubikzentimeter Ammoniakflüssigkeit und so viel Silbernitratlösung zu, als 95 Prozent der theoretischen Jodmenge binden können. 0,5 *g* Jodol enthalten theoretisch 0,4448 *g* Jod. Das Jodsilber sammelt man nach dem Absetzen und prüft einen Teil des Filtrates mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2919.

[2]) Pharm. Zentral-Halle **42**, 614.

Für die Wertbestimmung von Asterol geben Hoffmann-La Roche & Co.[1]) folgende Methode an: Etwa 3 *g* Asterol löst man heiss in einem geräumigen Becherglase in 300 *cc* Wasser, setzt etwas Chlorammonium und ein gleiches Volumen frisches Schwefelammonium zu; man kocht nun in dem bedeckten Becherglase eine Stunde lang, fügt schliesslich noch etwas Schwefelammonium zu und filtriert heiss durch ein gewogenes Filter von etwa 9 *cm* Durchmesser. Das Quecksilbersulfid wäscht man zunächst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Um geringe Mengen von Eisen und alkalischen Erden aus dem Niederschlage zu entfernen, wäscht man alsdann mit Salzsäure von 10 Prozent, die mit dem gleichen Volumen Schwefelwasserstoffwasser verdünnt ist, aus, hierauf mit reinem Wasser und schliesslich mit starkem Alkohol. Den Niederschlag trocknet man bei 100 ° und wägt.

Jodbestimmung in organischen Körpern. Über die Darstellung, Wertbestimmung und physiologische Wirkung von Jodeiweissverbindungen berichtet Karl Dieterich.[2])

Der Verfasser hat Jodeiweiss- und Jodpeptonverbindungen dargestellt und eingehend beschrieben; die ersteren nennt er α-Eigone, die letzteren β-Eigone. Das Jod ist in diesen Körpern intramolekular gebunden und lässt sich nur schwer abspalten; selbst durch Eintragen in schmelzendes Kali und durch stundenlanges Glühen mit Natronkalk gelingt es nicht, das Jod vollständig an die Basen zu binden.

Zur Bestimmung des Jods in diesen Verbindungen verfährt man in folgender Weise: 0,2—0,5 *g* Substanz bringt man mit einem Überschuss von Silbernitrat und 2,0—2,5 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) in ein Rohr und erhitzt 2—2½ Stunden lang auf etwa 300 °. Da das Eiweiss fast immer chlorhaltig ist, so muss man hierauf Rücksicht nehmen; man filtriert deshalb das erhaltene Halogensilbergemisch durch eine Allihn'sche Röhre mit Asbestfüllung, wäscht aus, behandelt mit Alkohol und Aether und trocknet. Nach dem Wägen überschichtet man den Niederschlag mit Jodkaliumlösung von etwa 0,1 Prozent, lässt einige Minuten stehen, saugt ab nnd behandelt wie oben. Diese Operation hat den Zweck, das Chlorsilber in Jodsilber überzuführen. Aus der Gewichtszunahme kann man das Chlorsilber leicht berechnen.

[1]) Pharm. Zentral-Halle **42**, 785.

[2]) Pharm. Zeitung 1898, No. 51 u. 52; vom Verfasser eingesandt.

Über den Nachweis von Jod in Organopräparaten macht Seyda[1]) Mitteilung. Zur Isolierung des Jods im Lebertran verfährt man nach dem Verfasser in folgender Weise: Man mischt 20 *g* Lebertran in einer Nickelschale mit 40 *g* gepulvertem Ätznatron innig und erhitzt; wenn die erste, unter starker Aufblähung der Masse erfolgte Reaktion vorüber ist, bedeckt man mit einem Platindeckel; nach etwa achtstündigem Glühen ist die Reaktionsmasse pulverig und grauweiss. Man löst nun die Masse in einem Becherglase in etwa 400 *g* Wasser, filtriert, behandelt das Filtrat heiss mit Kohlensäure, bis eine Probe, mit Baryumchloridlösung von 10 Prozent im Überschuss versetzt, nach dem Aufkochen ein neutrales Filtrat liefert. Die abgekühlte Flüssigkeit mischt man mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96 Prozent, filtriert von dem ausgeschiedenen Natriumkarbonat ab und wäscht dreimal mit Alkohol von 50 Prozent nach. Das alkoholische Filtrat konzentriert man auf dem Wasserbade, dampft schliesslich in einer Platinschale zur Trockne und glüht, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Den Glührückstand löst man nach dem Erkalten in Wasser, versetzt diese Lösung in einem Scheidetrichter mit etwa 5 *cc* einer stark verdünnten Lösung von Kaliumnitrit und etwa 10 *cc* Chloroform, schüttelt und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure; nach nochmaligem Mischen stellt man einige Stunden bei Seite. Die Chloroformschicht erscheint bei Gegenwart von Jod deutlich, wenn auch schwach violett gefärbt.

Über die Wertbestimmung von Spiritus Aetheris nitrosi geben Cowley und Catford[2]) ein kolorimetrisches Verfahren an, das aber nach Angabe des Referenten der Pharm. Zentral-Halle (P. S.) wenig zuverlässig sein und nur annähernd richtige Resultate liefern soll. Die Methode besteht darin, dass man das mit Wasser verdünnte Präparat mit einer wässerigen Lösung von Metaphenylendiamin und verdünnter Schwefelsäure versetzt und die auftretende Braunfärbung (Bismarckbraun) mit der einer eingestellten und ebenso behandelten Lösung von Natriumnitrit vergleicht.

---

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**; vom Verfasser eingesandt.
[2]) Pharm. Zentral-Halle **41**, 6.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Die Guajakblutprobe und die Ursachen der Blaufärbung der Guajaktinktur hat C. E. Carlson[1]) studiert und dabei gefunden, dass dem »ozonhaltigen« Terpentinöl das Wasserstoffsuperoxyd (3-prozentige Lösung) vorzuziehen ist. Dieses übt dieselbe Wirkung aus wie Terpentinöl, aber es ergibt eine sicherere und kräftigere und demzufolge schärfere Reaktion. Auch altes, dem Licht und der Luft ausgesetzt gewesenes Terpentinöl enthält kein Ozon und kein Wasserstoffsuperoxyd, seine Anwendung bei der Blutprobe hängt vielmehr von der Bildung molekular gebundener Hydroxylgruppen ab. Nach Carlson nimmt eine im Blute vorhandene organische Verbindung aus dem Terpentinöl oder dem Wasserstoffsuperoxyd Hydroxyl auf und bildet damit eine labile Verbindung, welche dann das Hydroxyl an die Guajaktinktur abgibt, die dadurch blau gefärbt wird.

Über Harnstoff und Harnsäure. F. Lippich[2]) hat durch exakte quantitative Versuche mit Isolierung (Extraktion mit Äther, Alkohol, Amylalkohol) und Fällung (Oxalsäure) gezeigt, dass eine vom Harnstoff äusserst schwer trennbare Substanz von der Natur des Moor'schen Ureïns im menschlichen Harn dem Harnstoff nicht beigemengt ist, und dass die Hauptmenge des nach Pflüger-Schöndorff und Mörner-Sjöqvist bestimmten Harnstoffs zweifellos Carbamid ist, dem Wm. Ovid Moor[3]) neuerdings, freilich ohne neue Daten zu geben, widerspricht.

Die sogenannte Harnstoffbestimmungsmethode nach Liebig-Pflüger, die aber im Harn den gesamten Stickstoff ermittelt, liefert bekanntlich nur dann richtige Werte, wenn die Mischung möglichst genau 2 % Harnstoff enthält; enthält sie mehr, so tritt die Endreaktion etwas zu früh, enthält sie weniger als 2 %, so tritt die Endreaktion zu spät ein. Um diese Mängel zu beseitigen, hat B. Glassmann[4]) die Methode in der Art verändert, dass der Harnstoff durch eine bekannte überschüssige Menge einer titrierten

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **48**, 69.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **48**, 160.
[3]) Ebenda **48**, 577.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 705.

Merkurinitratlösung unter Neutralisation mit Natriumkarbonat ausgefällt und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat die überschüssige Quecksilbermenge durch Titration nach E. Rupp und L. Krauss mit Rhodanammonium ermittelt wird. Aus der Differenz ergibt sich die zur Fällung des Harnstoffs nötige Quecksilbermenge, und aus dieser berechnet man den Harnstoffgehalt. Vorbedingungen sind, dass der Harn kein Eiweiss enthält, sich nicht in voller ammoniakalischer Gärung befindet, keine durch Medikamente in den Harn gelangte, durch Quecksilber fällbare Substanzen oder abnorm grosse Mengen Chloride enthält und nicht zu stark gefärbt ist. Man versetzt zwei Volumina (zirka 50 *cc*) Harn mit einem Volumen Barytmischung (1 Teil kalt gesättigte $Ba(NO_3)_2$-Lösung und 2 Teile kalt gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung), filtriert und prüft das Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung. Zu 50, beziehungsweise 60 *cc* des Filtrats gibt man nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure soviel $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung, als, wie durch eine besondere Bestimmung ermittelt worden, zur Ausfällung der Halogene in 15 *cc* des Filtrats (= 10 *cc* Harn) erforderlich ist. Von der durch ein trocknes Filter filtrierten Lösung versetzt man die 15, beziehungsweise 20 *cc* Harnbarytmischung (= 10 *cc* Harn) entsprechende Menge mit einem gemessenen, überschüssigen Volumen titrierter Quecksilbernitratlösung (77,2 *g* HgO im Liter) unter Neutralisation mit Soda (14,3 *g* krist. Soda im Liter) bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaktion, filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, titriert, nach Zusatz von 1—2 *cc* kalt gesättigter Eisenalaunlösung und 30-prozentiger Salpetersäure, mit $^n/_{10}$-Rhodanammonlösung und bestimmt hiermit das überschüssige Quecksilber.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure hat A. Kowarski[1]) die Hopkins'sche Methode in folgender Weise vereinfacht: Die Fällung wird im Zentrifugenglas vorgenommen, das Sediment mit Salzsäure behandelt, mit Alkohol ausgewaschen und heiss unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^n/_{10}$-Piperidinlösung bis zur bleibenden rosaroten Färbung titriert.

Eine neue Nitroprussidreaktion des Harns hat V. Arnold[2]) angegeben: Versetzt man 10—20 *cc* des eventuell mit Tierkohle entfärbten, nach dem Genuss von Fleisch ausgeschiedenen Harns mit einem

[1]) Deutsche medizin. Wochenschrift **32**, 997.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **49**, 357.

Tropfen 4-prozentiger Natriumnitroprussidlösung und darauf mit 5—10 *cc* einer 5-prozentigen Natron- oder Kalilauge, so tritt zuerst ein kräftiges reines Violett auf, das bald in Purpurrot, dann allmählich in Braunrot und in Gelb übergeht. Die violette, respektive purpurrote Farbe dieser Reaktion geht auf Zusatz von Essigsäure in Blau über, welches rasch verblasst; bei Anwendung von Ammoniak statt Lauge sind 5—6 Tropfen der Natriumnitroprussidlösung zu verwenden. Die neue Reaktion unterscheidet sich von der Weyl'schen Kreatininreaktion durch die geringere Menge der nötigen Nitroprussidlösung und ihr frühzeitiges Auftreten. Die die neue Reaktion gebende Substanz wird von Alkohol, nicht von Äther, Essigäther. Amylalkohol, Benzol aufgenommen, durch siedende Mineralsäuren und durch Alkalien zerstört; sie tritt 20 Minuten nach Genuss von Fleisch und Fleischsaft, die selbst die Reaktion nicht geben, im Harn auf und ermöglicht objektiv den stattgefundenen Genuss von Fleisch und Fleischbrühe nachzuweisen.

Als neue Reaktion auf freie Salzsäure im Mageninhalt empfiehlt Friedrich Simon[1]) eine kleine Messerspitze Guajakharz in 5 *cc* Äthylnitritlösung (Spiritus Ätheris nitrosi 10,0, Spiritus vini 40,0) zu lösen und über 5 *cc* filtrierten Mageninhalts zu schichten. Bei Gegenwart von freier Salzsäure bildet sich, da die Säure aus dem Äthylnitrit salpetrige Säure frei macht, ein blau-grüner Ring. Milchsäure wirkt erst bei einem Gehalt von 1,25 %.

Über die Methylenblauprobe. Als Ersatz der Ehrlich'schen Diazoreaktion ist von mehreren Autoren die Methylenblauprobe vorgeschlagen worden. R. Dunger[2]) hat nun gezeigt, dass sie weder als solcher dienen kann, noch dass sich überhaupt aus ihr irgend welche diagnostischen Schlüsse ziehen lassen. Ihr positiver oder negativer Ausfall beruht nicht auf einer chemischen Reaktion, sondern auf einer einfachen Farbenmischung und hängt ausschliesslich von der grösseren oder geringeren Färbekraft des Urins ab.

---

[1]) Berliner klin. Wochenschrift **43**, 1431.
[2]) Deutsche medizin. Wochenschrift **32**, 1582.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Über die Giftwanderung in Leichen und die Möglichkeit des Giftnachweises bei später Enterdigung. Über dieses Thema hat Prof. Dr. Kratter[1]) auf der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte gesprochen und dabei Leitsätze aufgestellt, die ich im Wortlaut folgen lasse:

1. Alle der Fäulnis und chemischen Zersetzung widerstehenden organischen und anorganischen Gifte, die im Leben einverleibt wurden, wandern in den Leichen nach den tiefer gelegenen Teilen; die leicht beweglichen Pflanzengifte rascher als die schwer beweglichen Mineralgifte.

2. Die postmortale Giftwanderung ist ausser von der Art der Giftbindung, die den Grad der Beweglichkeit bedingt, von dem Gange der Leichenzersetzung abhängig, mit der die Auslaugung der Gifte im gleichen Sinne fortschreitet.

3. Bei späten Ausgrabungen sind daher die tief gelegenen Teile der Leichenreste, sowie Kleiderreste der Rückenteile, Unterlagen, Sargholz und Graberde unter der Mitte des Bodenbrettes die wichtigsten, noch Erfolg versprechenden Untersuchungsobjekte.

4. Der Erfolg hängt wesentlich von einer sachkundigen Entnahme der für die chemische Untersuchung bestimmten Teile ab. Unter dieser Voraussetzung ist die Möglichkeit des Nachweises fäulnisbeständiger Gifte fast unbegrenzt, das heisst, sie besteht wenigstens für Mineralgifte so lange, als überhaupt noch Leichenreste auffindbar sind.

5. Neben der Auswanderung gibt es auch eine Einwanderung von Giften in den Leichnam. Diese mögliche Quelle eines verhängnisvollen Rechtsirrtumes ist vom sachkundigen Untersucher unschwer aufzudecken und auszuschalten.

Zum Nachweis von Blausäure. Ganassini fügt zu seinen früheren Bemerkungen über den Nachweis der Blausäure[2]) noch folgende hinzu.[3]) Dringt diese durch die Schleimhäute in den Körper ein ohne

[1]) Sd. Apotheker-Zeitung; durch Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **27**, 164.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 256.

[3]) Boll. Chim. Farm. **44**, 519, 558; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel **13**, 277.

dieselben anzugreifen und ohne dass sie durch die Atmungsorgane aufgenommen wird, so ist ihre Anwesenheit weder im Blut noch in den Organen zu konstatieren. Beim Einatmen dringt das Blausäuregas in geringen Spuren in das Blut, wo man es auch finden kann, dagegen selten in die Organe und nie ins Gehirn. Bei der Aufnahme durch Einspritzung unter die Haut oder durch den Magen kommt es darauf an, ob die in den Körper gelangte Menge gerade zur Vernichtung des Organismus hinreichte, oder ob sie grösser war. Im ersteren Falle lässt sie sich nicht nachweisen, da sie während ihrer giftigen Wirkung eine Umwandlung erfährt und dadurch ihre charakteristischen Eigenschaften verliert.

Der Überschuss an Blausäure im zweiten Falle gelangt als solche manchmal ins Blut und in die Organe, aber nicht ins Gehirn, wie de Dominicis[1]) annimmt. Falls sie sich zufällig einmal im Gehirn finden sollte, kann sie nach der Ansicht von Ganassini nur auf mechanischem Wege dorthin gelangt sein, wie zum Beispiel dadurch, dass sie bei starkem Brechen in die Lunge geriet und von dort durch das Blut nach dem Gehirn gebracht wurde. Zur Isolierung der Blausäure werden nach Ganassini die Eingeweide in fein zerteiltem Zustande mit viel Wasser zu einem Brei gerührt und nach Ansäuern mit Weinsäure destilliert. 40 *cc* des Destillats werden mit etwas Eisensulfatlösung versetzt und eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und mit 15—20 *cc* Wasser aufgenommen. Wurden nur ganz geringe Spuren Blausäure gefunden, so bedient man sich zu deren Nachweis des Mikroskops.

In einer weiteren Veröffentlichung[2]) weist D. Ganassini darauf hin, dass bei Gegenwart von Rhodankalium neben organischen Substanzen durch Destillation unter Zusatz von Weinsäure oder Schwefelsäure keine Blausäure entsteht. Wohl finden sich im Destillat bei grossem Überschuss von Rhodansalz Spuren von Schwefelcyanwasserstoff, aber im allgemeinen wird dieser schon im Destillationskolben während des Siedens nach folgender Gleichung zersetzt:

$$HCNS + 2H_2O = NH_3 + H_2S + CO_2.$$

Auf diese Weise können also Irrtümer bei toxikologischen Untersuchungen nicht entstehen. Dagegen gelang es Ganassini manchmal,

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **44**, 337.

[2]) Deutsche Apotheker-Zeitung; durch Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **27**, 142.

in den Organen gesunder Tiere durch Destillation Blausäure nachzuweisen, die vorher in denselben nicht vorhanden gewesen war, sich also während der Destillation darin gebildet haben musste, und auch trotz äusserster Vorsicht konnte die Bildung derselben nicht verhindert werden. Er nimmt an, dass diese Spuren von der bei hohen Temperaturen stattfindenden Zersetzung der Eiweisskörper und Xanthinbasen aus den Organen herrühren. Die starke Erhitzung dieser Körper wird dadurch bewirkt, dass sie bei dem Koagulieren sich fest an die Wandungen des Destillationskolbens ansetzen, antrocknen und die Temperatur der Kolbenwandung annehmen. Hämatin zum Beispiel verwandelt sich schon bei 200 ° in andere Verbindungen, zu denen auch Blausäure gehört. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, schlägt Ganassini vor, die Destillation in einem Wasserbade unter Durchleiten von Wasserdampf durch die Reaktionsmasse vorzunehmen. Zu der Flüssigkeit in dem Wasserbade muss, um eine höhere Temperatur zu erhalten, Chlorkalzium zugefügt werden.

Bezüglich des Nachweises von Cyankalium in Leichenteilen macht W. H. Jollyman [1]) darauf aufmerksam, dass er bei einem Vergiftungsfall noch nach 6 Monaten im Mageninhalt Blausäure nachweisen konnte. Angestellte Tierversuche haben allerdings diese lange Haltbarkeit des Cyankaliums in tierischen Organen nicht immer bestätigt. Während sich in dem Magen eines Pferdes, das 2 *g* Cyankalium erhalten hatte, aber absolut nicht darauf reagierte und nach 40 Minuten erschossen wurde, schon nach 2 Tagen keine Spur Blausäure mehr fand, konnte letztere bei einem Schwein noch nach 7 Wochen nachgewiesen werden.

Für den Nachweis von freiem Ammoniak und Ammoniaksalzen in Vergiftungsfällen hat D. Vitali [2]) ein Verfahren ausgearbeitet.

Zunächst werden die Untersuchungsobjekte bei nicht zu hoher Temperatur — dieselbe muss unter 100 ° bleiben — der Destillation unterworfen, so dass die in das Destillat übergehenden Ammoniaksalze, Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfid, als solche, und nicht etwa schon zersetzt, vorhanden sind. Um aus diesen nun Chlorammonium zu erhalten, wird Chlorkalziumlösung und frisch gefälltes kohlensaures

---

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 350.

[2]) Boll. Chim. Farm. **36**, 33; durch Chem. Zentralblatt **68**, I, 443.

Blei hinzufügt und nach Filtration die Lösung bei derselben niedrigen Temperatur wie oben destilliert. Nun findet man in der Vorlage nur das freie Ammoniak, welches sich in den Untersuchungsobjekten befand. Von Ammonsalzen müssen schon verhältnismäfsig grosse Mengen vorhanden sein, um auf eine hierdurch bewirkte Vergiftung schliessen zu können, denn erstens finden diese sich in Spuren schon normal im Körper und zweitens bilden sie sich auch in bedeutenderen Mengen bei gewissen Krankheiten.

Ebenso kann man einwandfreie Resultate nur erhalten, wenn die Untersuchung kurz nach stattgehabter Vergiftung ausgeführt wird, da sich ja bei beginnender Verwesung sofort Ammoniak und Salze desselben bilden. Herrscht der Verdacht, dass kohlensaures Ammon als Gift verwendet war, so destilliert man wie oben, gibt zum Destillat Chlorkalzium und filtriert den kohlensauren Kalk ab. Im Filtrat kann man durch Kalilauge das Ammoniak frei machen und identifizieren. Bei der Prüfung auf andere Ammoniaksalze fügt man zu dem Filtrat gebrannte Magnesia und destilliert. Um durch die Anwesenheit von Harnstoff nicht zu Irrtümern veranlasst zu werden, setzt man vor der Destillation entweder Alkohol oder salpetrige Säure hinzu. Im ersteren Falle wirkt die Magnesia nicht auf den Harnstoff ein, im zweiten wird er zerstört.

Zum Nachweis von Jodoform, der dadurch erschwert ist, dass es sich im Körper mit grosser Schnelligkeit zersetzt, empfiehlt W. Stortenbeker[1]) folgendes Verfahren.

Die zu untersuchenden Leichenteile werden schwach angesäuert und im Dampfstrom destilliert. Sind grössere Mengen Jodoform vorhanden, so kristallisiert dieses aus dem Destillat direkt aus. Bei kleineren Mengen muss man zunächst mit Äther extrahieren und diesen im Dunkeln verdunsten lassen. Den Rückstand kann man dann aus Eisessig umkristallisieren und das Jodoform durch die bekannten Reaktionen identifizieren. Von diesen hält Stortenbeker das Eintreten einer roten Färbung mit Phenol und Kalilauge nicht für einwandfrei, da sich eine solche auch bei Anwesenheit von Chloroform und Bromoform zeigt.

---

[1]) Rec. Trav. Chim. **24**, 66; durch Journ. of the Chem. Soc. **88**, 424.

In einem Beitrag zum Studium der Persulfate in analytischer Hinsicht weist D. Vitali[1]) auf die grosse Giftwirkung derselben hin. Bei hierdurch veranlassten Vergiftungsfällen muss man sein Augenmerk bei der Untersuchung hauptsächlich auf das Erbrochene richten, da die Persulfate sich im Körper sofort zersetzen und sich als solche in den Organen nicht mehr auffinden lassen. Als Identitätsreaktionen gibt Vitali an, dass bei Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Metalllösungen Schwefelsäure, schwefelsaures Alkali und Sauerstoff entsteht. Bei Einwirkung auf Metallchloride, wie Baryumchlorid, bildet sich Salzsäure, die wieder durch den naszierenden Sauerstoff zu Wasser und Chlor umgewandelt wird. Auch einzelne charakteristische Farbenreaktionen der Persulfate mit Alkaloiden und anderen organischen Körpern, bezüglich deren ich auf das Original hinweise, können zur Identifizierung der ersteren dienen.

Die Auffindung von Kakodylsäure in Leichenteilen bietet nach D. Ganassini[2]) keine grossen Schwierigkeiten. Sie lässt sich mit Alkohol leicht extrahieren, und es spielt dabei keine Rolle, ob sie sich im Körper zum Teil schon in Kakodyloxyd und freies Kakodyl umgesetzt hat. Zur Identifizierung des organisch gebundenen Arsens benutzt man die Eigenschaft dieser Verbindungen, weder nach erfolgter Oxydation mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung gefällt zu werden, noch beim Behandeln mit Wasserstoff in alkalischer Lösung einen Knoblauchgeruch zu verbreiten. Bei der Prüfung der Untersuchungsobjekte im Marsh'schen Apparat zeigt sich der von gebildetem Erytharsin herrührende, gelbrote Ring. Bringt man Kakodylsäure, wenn auch nur Spuren, auf schmelzenden Salpeter, so entsteht Kaliumarseniat.

Zur Unterscheidung von Menschen- und Tierknochen. Schütze[3]) hat festgestellt, dass man ebenso wie das Blut der verschiedenen Tiere auch die Knochen derselben durch die entsprechenden Serumreaktionen identifizieren kann, natürlich müssen an denselben noch genügende Eiweissmengen vorhanden sein, um eine Präzipitinbildung möglich zu machen.

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **42**, 273, 351; **43**, 5; durch Chem. Zentralblatt **74**, II, 312; **75**, I, 749.

[2]) Boll. Chim. Farm. **42**, 5; durch Chem. Zentralblatt **74**, I, 787.

[3]) Deutsche med. Wochenschrift 1903, S. 62; durch Pharm. Zentralhalle **44**, 205.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Tellurs. Seine Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs[1]) hat A. Gutbier[2]) fortgesetzt. Nach den neueren Arbeiten über das Atomgewicht des Jods[3]) scheint es nunmehr endgültig festzustehen, dass dasselbe niedriger ist als das des Tellurs, und dass man das letztere entweder nach dem periodischen Gesetz der Elemente in eine andere Gruppe — wie Erdmann vorschlägt, in die Platingruppe — einreihen oder für einen nicht einheitlichen Körper halten muss.

Um diese Zweifel aufzuklären, hat Gutbier, auf neuen Wegen, namentlich unter Anwendung besonderer Reinigungsmethoden für das Ausgangsmaterial, versucht zu einwandfreien Resultaten zu gelangen.

Er destillierte 5—7 *g* fein gepulvertes ungarisches Rohtellur oder 95-prozentiges Tellur von Schuchardt in Görlitz in einer Verbrennungsröhre, die an einem Ende zugeschmolzen war, und in welcher sich direkt vor der Substanz und etwas weiter von derselben entfernt 2 Pfropfen aus besonders gereinigtem Asbest befanden, nach Herstellung eines Vakuums durch den Asbest hindurch. Das so erhaltene Produkt wurde einerseits in Tellursäure, andererseits in basisches Tellurnitrat übergeführt. Ersteres geschah in der Weise, dass der durch Lösen in Salpetersäure und Eindampfen erhaltene Rückstand nach dem Trocknen bei 105—110° zerrieben, mit konzentrierter, reinster Salpetersäure übergossen und, unter Erhitzen bis zum Sieden, mit Chromsäure versetzt wurde. Mit dem Zusetzen der verdünnten Chromsäurelösung wurde in dem Moment aufgehört, als alles Tellur gelöst war, um eine Verunreinigung der Tellursäure durch überschüssiges Chrominitrat zu verhindern.

Die beim Eindampfen des Gemisches erhaltenen Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt und mehrmals in Platinschalen aus Wasser umkristallisiert, bis sie schliesslich klar und farblos waren und sich in reinem, warmem Wasser ohne jeglichen Rückstand lösten. Die Überführung der so erhaltenen Tellursäure in Tellurdioxyd geschah, wie es

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 590.
[2]) Liebig's Annalen **342**, 266.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 481.

In einem Beitrag zum Studium der Persulfate in analytischer Hinsicht weist D. Vitali[1]) auf die grosse Giftwirkung derselben hin. Bei hierdurch veranlassten Vergiftungsfällen muss man sein Augenmerk bei der Untersuchung hauptsächlich auf das Erbrochene richten, da die Persulfate sich im Körper sofort zersetzen und sich als solche in den Organen nicht mehr auffinden lassen. Als Identitätsreaktionen gibt Vitali an, dass bei Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Metalllösungen Schwefelsäure, schwefelsaures Alkali und Sauerstoff entsteht. Bei Einwirkung auf Metallchloride, wie Baryumchlorid, bildet sich Salzsäure, die wieder durch den naszierenden Sauerstoff zu Wasser und Chlor umgewandelt wird. Auch einzelne charakteristische Farbenreaktionen der Persulfate mit Alkaloiden und anderen organischen Körpern, bezüglich deren ich auf das Original hinweise, können zur Identifizierung der ersteren dienen.

Die Auffindung von Kakodylsäure in Leichenteilen bietet nach D. Ganassini[2]) keine grossen Schwierigkeiten. Sie lässt sich mit Alkohol leicht extrahieren, und es spielt dabei keine Rolle, ob sie sich im Körper zum Teil schon in Kakodyloxyd und freies Kakodyl umgesetzt hat. Zur Identifizierung des organisch gebundenen Arsens benutzt man die Eigenschaft dieser Verbindungen, weder nach erfolgter Oxydation mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung gefällt zu werden, noch beim Behandeln mit Wasserstoff in alkalischer Lösung einen Knoblauchgeruch zu verbreiten. Bei der Prüfung der Untersuchungsobjekte im Marsh'schen Apparat zeigt sich der von gebildetem Erytharsin herrührende, gelbrote Ring. Bringt man Kakodylsäure, wenn auch nur Spuren, auf schmelzenden Salpeter, so entsteht Kaliumarseniat.

Zur Unterscheidung von Menschen- und Tierknochen. Schütze[3]) hat festgestellt, dass man ebenso wie das Blut der verschiedenen Tiere auch die Knochen derselben durch die entsprechenden Serumreaktionen identifizieren kann, natürlich müssen an denselben noch genügende Eiweissmengen vorhanden sein, um eine Präzipitinbildung möglich zu machen.

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **42**, 273, 351; **43**, 5; durch Chem. Zentralblatt **74**, II, 312; **75**, I, 749.

[2]) Boll. Chim. Farm. **42**, 5; durch Chem. Zentralblatt **74**, I, 787.

[3]) Deutsche med. Wochenschrift 1903, S. 62; durch Pharm. Zentralhalle **44**, 205.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Tellurs. Seine Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs[1]) hat A. Gutbier[2]) fortgesetzt. Nach den neueren Arbeiten über das Atomgewicht des Jods[3]) scheint es nunmehr endgültig festzustehen, dass dasselbe niedriger ist als das des Tellurs, und dass man das letztere entweder nach dem periodischen Gesetz der Elemente in eine andere Gruppe — wie Erdmann vorschlägt, in die Platingruppe — einreihen oder für einen nicht einheitlichen Körper halten muss.

Um diese Zweifel aufzuklären, hat Gutbier, auf neuen Wegen, namentlich unter Anwendung besonderer Reinigungsmethoden für das Ausgangsmaterial, versucht zu einwandfreien Resultaten zu gelangen.

Er destillierte 5—7 *g* fein gepulvertes ungarisches Rohtellur oder 95-prozentiges Tellur von Schuchardt in Görlitz in einer Verbrennungsröhre, die an einem Ende zugeschmolzen war, und in welcher sich direkt vor der Substanz und etwas weiter von derselben entfernt 2 Pfropfen aus besonders gereinigtem Asbest befanden, nach Herstellung eines Vakuums durch den Asbest hindurch. Das so erhaltene Produkt wurde einerseits in Tellursäure, andererseits in basisches Tellurnitrat übergeführt. Ersteres geschah in der Weise, dass der durch Lösen in Salpetersäure und Eindampfen erhaltene Rückstand nach dem Trocknen bei 105—110° zerrieben, mit konzentrierter, reinster Salpetersäure übergossen und, unter Erhitzen bis zum Sieden, mit Chromsäure versetzt wurde. Mit dem Zusetzen der verdünnten Chromsäurelösung wurde in dem Moment aufgehört, als alles Tellur gelöst war, um eine Verunreinigung der Tellursäure durch überschüssiges Chrominitrat zu verhindern.

Die beim Eindampfen des Gemisches erhaltenen Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt und mehrmals in Platinschalen aus Wasser umkristallisiert, bis sie schliesslich klar und farblos waren und sich in reinem, warmem Wasser ohne jeglichen Rückstand lösten. Die Überführung der so erhaltenen Tellursäure in Tellurdioxyd geschah, wie es

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 590.
2) Liebig's Annalen **342**, 266.
3) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 481.

schon bei Besprechung der früheren Arbeit von Gutbier[1]) über diesen Gegenstand beschrieben wurde. Die Abwesenheit von Trioxyd wurde durch Übergiessen mit Salzsäure, wobei keine Spur einer Chlorentwicklung wahrzunehmen war, festgestellt.

Bei der Darstellung von basischem Tellurnitrat aus der reinen Tellursäure wandte der Verfasser dasselbe Verfahren an, wie es Köthner[2]) angegeben hatte, und er erhielt auch hierbei, wie er sich überzeugte, Präparate, die frei von Tellurtrioxyd und auch von Salpetersäure waren.

Jetzt handelte es sich darum, aus den reinen Tellurverbindungen das Tellur zu isolieren, und dies gelang Gutbier auf folgende Weise. Das Tellurdioxyd und das basische Tellurnitrat wurden in verdünnter salzsaurer Lösung heiss mit reinem Schwefelwasserstoff gesättigt, die erhaltenen Niederschläge durch Dekantation mit Schwefelwasserstoffwasser und dann mit lauwarmem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, auf ein Filter gebracht und nach Trocknen bei 105° fein zerrieben.

Nun hat das Schwefeltellur die merkwürdige Eigenschaft, dass man mittels Schwefelkohlenstoffs den Schwefel desselben bis auf 1,18 % extrahieren kann, so dass man zu der Annahme berechtigt ist, dass diese Verbindung zum grössten Teil aus einem Gemenge von Schwefel und Tellur besteht, und dass der nicht extrahierbare Schwefel an ein anderes, dem Tellur nahe verwandtes Element gebunden ist.

10—15 *g* des oben erhaltenen Schwefeltellurs wurden nun erst 36 Stunden und dann, nach nochmaligem Waschen, Trocknen und Zerreiben des Rückstandes 12 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wieder gewaschen und bei 70° getrocknet. Die noch schwefelhaltige Substanz wurde behufs Darstellung von vollständig reinem Tellur der Destillation im Vakuum, in derselben Weise, wie es anfangs beschrieben ist, unterworfen, und zwar musste dies 14 mal fraktioniert wiederholt werden, ehe jede Spur von Schwefel entfernt war. Es resultierte so ein schön metallglänzendes Präparat von kristallinischer Struktur, in welchem sich auch nicht die geringste Spur einer Verunreinigung auffinden liess.

Als Tellurverbindung, aus deren Analyse er das Atomgewicht bestimmen wollte, wählte Gutbier das basische Nitrat, weil er zu dessen

[1]) l. c.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 588.

Herstellung ausser dem reinen Tellur nur reinste Salpetersäure und reines destilliertes Wasser, welche Reagenzien ihm beide zur Verfügung standen, brauchte.

Auch hierbei wurde das schon von Koethner angegebene Verfahren befolgt. Beim Auskristallisierenlassen des Präparates wurde besondere Sorgfalt darauf verwandt, dass die Flüssigkeiten nicht durch Staub oder sonstige in der Luft enthaltenen Substanzen verunreinigt wurden. Die schliesslich nach zweimaligem Umkristallisieren erhaltenen Kristalle, die frei von Tellurdioxyd und von telluriger Säure waren, wurden nach Behandeln mit absolutem Alkohol im luftleeren Exsikkator so lange getrocknet, bis ihr Gewicht konstant war. Auch beim Erhitzen auf 120° nahm letzteres nicht ab, ein Beweis für die Reinheit des Präparats, und ebenso zeigte es sich beim Betrachten mit dem Mikroskop als einheitlich und klar. Trotzdem ergaben Analysen des so hergestellten Tellurnitrats nicht genügend übereinstimmende Resultate, und so entschloss sich Gutbier aus demselben das Tellurdioxyd herzustellen, und von letzterem ausgehend das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen.

Die Überführung des Nitrats in das Dioxyd geschah ebenfalls nach der Methode von Koethner[1]) Es resultierte hierbei eine rein weisse Substanz von porösem Gefüge, die sich auch bei sorgfältigster Prüfung als frei von Verunreinigungen erwies. In dieser musste nun der Gehalt an Tellur ermittelt werden und das wurde auf 2 Arten ausgeführt. Erstens durch Reduktion mittels Wasserstoffs, und zwar auf folgende Weise. Das Tellurdioxyd wurde mit reinstem Silber und ebensolchem Quarzsand gemischt in ein Porzellanschiffchen gebracht und gewogen. Dann wurde in einem Verbrennungsrohr, nachdem noch ein gewogenes Porzellanschiffchen mit Quarzsand und Silber und eine Silberspirale vorgelegt waren, reinster und sorgfältigst getrockneter Wasserstoff darüber geleitet, zunächst bei einer Temperatur von 100°, die aber dann auf 230, 270 und 350° und zuletzt, nach einmaligem Erkalten, im Verbrennungsofen bis zur Rotglut gesteigert wurde. Dann wurde wieder im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und gewogen. Wenn sich das Gewicht nicht mehr veränderte, was gewöhnlich nach dreimaliger Wiederholung des ganzen Verfahrens eintrat, wurden die Schiffchen in dem luftleeren Verbrennungsrohr nochmals bis zu konstantem Gewicht erhitzt.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 588.

Das zur Sicherheit vorgelegte Schiffchen, das nur Silber und Quarzsand enthielt, und ebenso die Silberspirale hatten bei allen Bestimmungen nichts zugenommen, so dass sowohl Tellur nicht verflüchtigt wurde, als auch an der Reinheit des Silbers und Quarzsandes nicht zu zweifeln ist.

5 so angestellte Versuche hatten folgendes Resultat:

Nr.	Angewandt TeO_2 *g*	Gefunden Te *g*	pC. Te	Atomgewicht
1	2,99688	2,39585	79,944	127,55
2	1,30740	1,04527	79,950	127,60
3	2,04325	1,63380	79,955	127,68
4	2,61725	2,09249	79,949	127,59
5	3,61725	2,89222	79,956	127,65

Die zweite Art der Reduktion des Tellurdioxyds geschah mittels Hydrazins. Sie wurde von Gutbier schon bei seiner früheren Arbeit über diesen Gegenstandt angewandt und ist auch bei der Besprechung derselben beschrieben.[1]) Zum Trocknen des hierbei benutzten Neubauer-Tiegels bediente er sich eines besonderen Apparates, bezüglich dessen ich auf das Original verweise.

Bei dieser Art der Analyse des Dioxyds wurden folgende Zahlen erhalten:

Nr.	Angewandt TeO_2 *g*	Gefunden Te *g*	pC. Te	Atomgewicht
6	1,90601	1,52390	79,952	127,62
7	1,03532	0,82784	79,959	127,67
8	2,2200	1,77480	79,945	127,55

Als Mittel sämtlicher Resultate ergibt sich (bezogen auf Sauerstoff = 16) die Zahl 127,61, die von Gutbier für vollkommen einwandfrei gehalten wird.

[1]) A. a. O.

Die Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher.

Von

W. Lenz.

(Mitteilung aus dem pharmazeut. Institute der Universität Berlin.)

Im Kgl. Universitätslaboratorium für Ackerbau-Chemie zu Bologna hat sich G. Plancher im Verein mit Oreste Carrasco die Aufgabe gestellt, eine Vereinfachung der Liebig'schen Elementaranalyse auszuarbeiten. Die betreffenden Arbeiten sind mehrere Jahre lang fortgesetzt worden und haben dann zunächst zu einer Veröffentlichung von Oreste Carrasco über ein neues Verfahren zur Elementaranalyse organischer Stoffe[1]) geführt. Ihr folgte eine Mitteilung von G. Plancher[2]) (Palermo) über die neue Methode Carrasco-Plancher zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Stoffen mit Hilfe des elektrischen Glühens, und diese hat als Denkschrift von O. Carrasco und G. Plancher in die Gazzetta chimica italiana (36, II, 492) von 1906 Aufnahme gefunden. In deutschen Zeitschriften wurde zuerst im Chemischen Zentralblatt (1906, I, S. 699) über diese Arbeiten berichtet. Da das Verfahren der italienischen Forscher nicht allein genial erdacht, sondern auch einfach und rasch ausführbar erschien, die Anwendung eines Verbrennungsofens sich bei ihm erübrigte und Kohlenstoff nebst Wasserstoff auch in Stickstoff enthaltenden Verbindungen leicht zu bestimmen waren, habe ich es einer Prüfung auf die Genauigkeit seiner Ergebnisse unterzogen, denn es ist bekannt, dass manche Methoden nur in der Hand ihrer Erfinder sich bewähren. Dabei richtete ich mich nach den Angaben von Sonderabdrücken der oben angeführten italienischen Veröffent-

---

[1]) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Classe di scienza fisiche, matematiche e naturali. Estratto dal vol. XIV serie 5ª 2º sem. fase. 11º. — Seduta di 13 dicembre 1905.

[2]) Congresso Internationale di Chimica applicata. — Roma 1906. Sonderabdruck.

lichungen; die Gazzetta chimica italiana wird im Institute gehalten und lag daher vollständig vor. Die Sonderabdrücke sowie den erforderlichen Apparat stellten die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf hier leihweise zur Verfügung, was auch an dieser Stelle mit bestem Danke anerkannt werden muss.

Das Verfahren beruht auf Verbrennung der mit gepulvertem Kupferoxyd (bei schwer verbrennlichen Stoffen Bleichromat) gemischten Stoffe im Sauerstoffstrome, wobei jedoch die zur vollständigen Verbrennung der erst gebildeten flüchtigen Zersetzungsprodukte erforderliche Hitze durch eine Spirale von Platiniridiumdraht hervorgebracht wird, die elektrisch zum Glühen gebracht wird. Die Verbrennungsprodukte, nämlich Wasser und Kohlendioxyd, werden ganz wie bei dem gewöhnlichen Verfahren und in den bei diesem üblichen Absorptionsapparaten aufgefangen und zur Wägung gebracht. Verbindungen, die ammoniakalischen Stickstoff enthalten, lassen sich ohne weiteres auch auf diese Weise untersuchen; solche mit Nitrogruppen, Halogenen, Schwefel erfordern die Einschaltung eines mit Bleisuperoxyd beschickten Absorptionsrohres zwischen Verbrennungsrohr und Absorptions-Apparate. Vor Beginn der Verbrennung muss dieses Rohr im Strome trocknen Sauerstoffs auf 170° erhitzt und während der Verbrennung auf 160—180° erhalten werden. Das geschieht mit Hilfe eines innen wie aussen mit Asbest bekleideten, metallenen Luftbades, das durch einen sehr zweckmäfsigen Flachbrenner geheizt wird. Sauerstoff und Luft werden den üblichen Gasometern entnommen und wie gewöhnlich vor der Anwendung sorgfältigst getrocknet.

Den zur Verbrennung erforderlichen Apparat zeigt Figur 30 Das 20 *cm* lange, 2 *cm* dicke Verbrennungsrohr e aus schwer schmelzbarem Glase ist unten geschlossen und dort ein wenig aufgeblasen. Es wird mit etwa 10 *g* gepulvertem und geglühtem Kupferoxyd beschickt. Das Verbrennungsrohr wird oben verschlossen durch einen Gummi- oder besser Korkstopfen F, der in seiner Durchbohrung die dem Verfahren eigentümlichen Vorrichtungen zur Zuführung des Sauerstoffs, zum elektrischen Erhitzen eines dünnen Drahtes und zur Abführung der Reaktionsprodukte trägt. Der Sauerstoff wird vom Gasometer durch einen Gummischlauch nach dem die hohe Stativsäule durchsetzenden Metallrohre geleitet, dessen oberes Ende durch einen weiteren Gummischlauch mit dem hohlen metallenen Zwischenstück a verbunden ist. Dieses leitet den Sauerstoff nach dem das Verbrennungsrohr in der Mitte durchsetzenden Porzellanröhrchen c d von etwa 23 *cm* Länge.

Metallstück a und Rohr c d gehen, elektrisch sowie gasdicht isoliert, durch den silbernen Metallstutzen b, dessen seitlicher Rohransatz zur Abführung der Verbrennungsgase nach den Absorptionsapparaten bestimmt ist. Der Metallstutzen b wird gasdicht von dem Stopfen F getragen. Das Porzellanröhrchen c d ist seiner Länge nach von einem 1 *mm*

dicken Silberdraht durchsetzt, dessen oberes Ende an a gelötet ist, und dessen unteres Ende in ein Platinhäkchen ausläuft. Am unteren Rande des Metallstückes b, aber ausserhalb des Porzellanrohres, ist ebenfalls ein Platinhäkchen angebracht. Alle Teile des Metallstückes b, die mit den Verbrennungsgasen in Berührung kommen, sind stark platiniert. Zwischen die beiden Platinhäkchen und mit ihnen leitend verbunden ist ein etwa 30 *cm* langer, 0,2—0,3 *mm* dicker Draht aus Platiniridium eingeschaltet, der sich in Spiralwindungen um das Porzellanrohr c d schlängelt und durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt werden kann. Die isolierten Metallrohrstücke a und b tragen Stechkontakte, b wird mit dem + Pol, a mit dem — Pol einer Stromquelle verbunden, die auf 4 Ampère und eine Spannung von 20 Volt gebracht werden kann. Zur bequemeren Regelung ist in den Stromkreis noch der auf einem Fusse des hohen Trägers befindliche Rheostat eingeschaltet. Ich entnahm bei meinen Versuchen den Strom unserer Lichtleitung und schaltete zur Reduktion einen mit Volt- und Ampèremesser versehenen Lampenwiderstand ein, der es ermöglichte, stets genau bei 4 Ampère und 20 Volt zu arbeiten. Bei allen meinen Versuchen blieb das auf 160—180 ° erhitzte Bleisuperoxydrohr eingeschaltet. Vor Ausführung eines Versuches füllt man den wohl gereinigten Apparat mit trocknem Sauerstoff, bringt die Spirale zum Glühen, erhitzt, sobald das Verbrennungsrohr glühend ist, durch eine Bunsenflamme auch das Kupferoxyd zur dunklen Rotglut, erhält etwa 5 Minuten darin und lässt im Strome trocknen Sauerstoffs erkalten.

Zur Ausführung einer Verbrennung werden 0,12—0,18 des zu untersuchenden Stoffes in einem langen Reagensrohr (bei meinen Versuchen in einem Proberöhrchen, das durch Gummischlauch mit einem Glasstabe verbunden wurde und so in das Verbrennungsrohr eingeführt und dicht über dem Kupferoxyde auf dieses entleert werden konnte) abgewogen, in das Verbrennungsrohr entleert, durch Umschütteln mit dem Kupferoxyde gemischt und das Verbrennungsrohr geschlossen. Es ist darauf zu achten, dass die erste Windung des Platiniridiumdrahtes von der Oberfläche des Kupferoxyds 5—8 *mm* absteht, nicht mehr, weil sonst der Stoff in verschiedenen Fällen mit kleinen Verpuffungen verbrennen würde, nicht weniger, weil man sonst das Beginnen der Verbrennung nicht mehr gut am heftigeren Glühen der ersten Windungen des Platiniridiumdrahtes wahrnehmen könnte. Man fügt dann die Absorptionsapparate an, überzeugt sich von der Gas-

dichtigkeit aller Verschlüsse, lässt trocknen Sauerstoff in hinreichend raschem Strome durch den Apparat streichen und bringt die Spirale zum Glühen. In kürzester Frist sind die Wände des Verbrennungsrohrs stark erhitzt, was man durch Anwendung einer Flamme von aussen beschleunigen kann. Dann erwärmt man vorsichtig mit einer Bunsenflamme den Boden des Verbrennungsrohres. Der Stoff beginnt rasch zu verbrennen, was man an einer Veränderung der Mischung oder am stärkeren Glühen der ersten Windungen des Drahtes oder am Entstehen kleiner Blitze erkennen kann. Einige Stoffe, wie Zucker, Weinsäure, Pikrinsäure, geben keine solche Erscheinung, bei ihnen kann die Verbrennung nur nach dem Erscheinen der Wassertropfen im Ansatze des Chlorkalziumrohres erkannt werden. Sobald sich die ersten Verbrennungserscheinungen zeigen, unterbricht man das Erhitzen von aussen, um es wieder aufzunehmen, sobald die Verbrennung sich verlangsamt. Nach dem durch die Absorptionsapparate gehenden Gasstrome ist das leicht zu beurteilen. Wenn man den Sauerstoffstrom und das Erhitzen mit der Bunsenflamme nicht gut regelt, so bildet sich während der Verbrennung ein Ansatz von Kohlenstoff im erweiterten Teile des Verbrennungsrohres, der jedoch die Genauigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigt, weil er beim Glühen im Sauerstoffstrome vollständig verbrennt. Gegen Ende der Verbrennung erhitzt man das Kupferoxyd etwa 5 Minuten lang zur Rotglut, öffnet den Stromkreis, stellt den Sauerstoff ab, lässt im Strome trockner Luft erkalten und wiegt die Absorptionsapparate. Der Apparat ist dann nach Angabe der Verfasser für eine neue Verbrennung vorbereitet. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen. Bei jedem meiner Versuche war das Kupferoxyd zum Teile reduziert worden. Dieser reduzierte Teil wurde zwar bei dem nachfolgenden Glühen im Sauerstoffstrome wieder oxydiert, bildete aber dann kein Pulver mehr, sondern locker zusammenhängende Massen, die erst wieder zerrieben werden mussten, ehe sie sich mit frischer Substanz gehörig mischen liessen. Selbstverständlich habe ich das frisch zerriebene Kupferoxyd im Apparate wieder ausgeglüht, ehe ich zur Ausführung einer neuen Analyse schritt.

Um das Verfahren zu prüfen, wurde reine Salizylsäure, die bei den Übungen im Laboratorium stets gut stimmende Zahlen ergeben hatte, der Verbrennung unterworfen. Zu allen Versuchen dienten Proben desselben gut getrockneten und gemischten, im Exsikkator aufbewahrten Stoffes. Die erhaltenen Zahlen folgen ohne Auswahl in der Reihenfolge der Versuchsanstellung:

1. 0,1459 *g* Salizylsäure gaben 0,0631 *g* H_2O und 0,3282 *g* CO_2, also 4,84 % H und 61,35 % C.
2. 0,1601 g Salizylsäure gaben 0,1064 *g* H_2O und 0,3425 g CO_2, also 7,43 % H und 58,34 % C. Bei diesem Versuch war das Verbrennungsrohr parallel der untersten Windung des Glühdrahtes gesprungen, was erst nach dem Versuche bemerkt wurde.
3. 0,1532 *g* Salizylsäure gaben 0,0418 *g* H_2O und 0,3386 *g* CO_2, also 3,05 % H und 60,16 % C (neues Verbrennungsrohr).
4. 0,1474 *g* Salizylsäure gaben 0,0630 *g* H_2O und 0,3246 *g* CO_2, also 4,78 % H und 60,06 % C.
5. 0,1562 *g* Salizylsäure gaben 0,0683 *g* H_2O und 0,3456 *g* CO_2, also 4,89 % H und 60,34 % C (neues Verbrennungsrohr).
6. 0,1922 *g* Salizylsäure gaben 0,0698 + 0,0118 *g* H_2O und 0,4141 *g* CO_2, also 4,06 + 0,67 = 4,73 % H und 58,76 % C.
7. 0,1297 *g* Salizylsäure gaben 0,0427 *g* H_2O und 0,2727 *g* CO_2, also 3,68 % H und 57,34 % C.

Bei allen Versuchen erwies es sich schwierig, das Wasser vollständig in das Chlorkalziumrohr zu treiben. Carrasco und Plancher geben die Dauer einer Verbrennung auf 10—30 Minuten an, die ganze Arbeit einschliesslich Wägungen und Vorbereitung soll etwa 75 Minuten erfordern. Ich habe gefunden, dass man allein mindestens 20—30 Minuten lang trockene Luft durch den Apparat leiten muss, wenn man sicher sein will, alles Wasser im Chlorkalziumrohre zu haben. Verwendet man hierzu kürzere Zeit, so findet man das Chlorkalziumrohr von Anfang an mit Wasser beschlagen, während eine vollständige Ueberführung des Wassers erst dann sicher ist, wenn die dem Verbrennungsrohre zugekehrte Seite des Chlorkalziumrohres mindestens 1—2 *cm* lang vollkommen trocken erscheint. Dabei liess ich die Rohrenden der verschiedenen Apparate tunlichst aneinander stossen, so dass die Gummiverbindungen so kurz wie möglich waren. Bei Versuch 3 ist nur 15 Minuten lang Luft durch die Apparate geleitet worden, das Chlorkalziumrohr zeigte sich noch am ersten Zentimeter beschlagen, es war ein Verlust an Wasser eingetreten. Dasselbe war bei Versuch 6 der Fall; hier wurde der Apparat nach der Wägung der Absorptionsgefässe noch einmal zusammengesetzt und die Verbrennung fortgesetzt. Es hatte sich nämlich — was Carrasco und Plancher nicht angeben — bei allen Versuchen im oberen Teile des Verbrennungsrohres (nicht in dessen erweitertem Teile) ein leichter schwärzlicher Belag gebildet. Bei

genauer Betrachtung sah man, dass der russähnliche Belag stärker erschien gegenüber den Windungen des Glühdrahtes. Dieser hing an der Unterseite frei herab und glühte stark, an der Oberseite des Porzellanrohres lag er auf und glühte schwächer. Dem entsprechend bildete sich der Belag hauptsächlich gegenüber den stark glühenden Teilen des Drahtes. Das Porzellanrohr wurde zumeist an seiner oberen Seite, der Draht unmittelbar auflag, mit einem dichten schwarzen Hauche überzogen. Am auffälligsten bildete sich der Belag bei den recht vorsichtig und langsam ausgeführten Versuchen, bei denen dann nachher regelmäfsig ein grösserer Verlust an Kohlenstoff festgestellt wurde. Um nun das Manko an Wasserstoff zu ermitteln und festzustellen, ob der schwarze, russähnliche Belag im Innern des Verbrennungsrohres Kohlenstoff enthielte, wurde bei Versuch 6 die Verbrennung mit glühender Drahtspirale im Sauerstoffstrome, und zwar so fortgesetzt, dass das Verbrennungsrohr in seiner ganzen unteren Hälfte noch von aussen, mit einem Gebläse-Brenner nach Teclu eine halbe Stunde lang zur hellen Rotglut erhitzt wurde. Nach dem Erkalten und Wiegen zeigte das Chlorkalziumrohr die oben angegebene geringe Gewichtszunahme, der Kaliapparat hatte keine Gewichtszunahme erlitten. Die Farbe des Belages im Verbrennungsrohr war in dem oberen, nicht von aussen erhitzten Teile unverändert blauschwarz, der geglühte Belag hatte einen bräunlichen Farbenton angenommen. Im Belage war also kein Kohlenstoff nachgewiesen worden. An siedend heisse Salpetersäure von 1,25 spezifischem Gewicht gab der Belag nur Kupfer, kein Silber ab. In siedend heissem Königswasser löste sich der Belag schwierig, die schwach gelbe Lösung liess mit Ammoniumchlorid die das Platin kennzeichnenden gelben, in verdünntem Weingeiste schwer löslichen Oktaëder entstehen. Iridium wurde nicht erkannt, doch zweifle ich nicht, dass bei Untersuchung grösserer Mengen des Belages auch dieses Metall sich darin wird nachweisen lassen. Der schwarze, russähnliche Belag im Verbrennungsrohre bestand also aus dem zerstäubten Metalle des Glühdrahtes. Es ist auffallend, dass dieser Belag von den italienischen Verfassern nicht erwähnt wird.

Stellt man nun die erhaltenen Ergebnisse zusammen, so berechnet sich für $C_6H_4(OH)COOH$ mit Hilfe der Küster'schen logarithmischen Rechentafeln 60,87 % C und 4,35 % H. Die Versuche haben ergeben:

No.	C %	H %	
1	61,35	4,84	
2	58,34	7,43	Rohr gesprungen
3	60,16	3,05	neues Rohr
4	60,06	4,78	
5	60,34	4,89	neues Rohr.
6	58,76	4,73	
7	57,34	3,68	
im Mittel	59,48	4,77	

Zieht man Versuch 2 mit seiner auffälligen Vermehrung des Wasserstoffs nicht in Rechnung, so ist das Mittel für den Wasserstoff aus den anderen 6 Versuchen 4,33 % (berechnet 4,35 %). An Kohlenstoff wurde aber ein unrettbarer Verlust von fast anderthalb Prozent gefunden. Wie bereits bemerkt, war der Verlust bei den am sorgfältigsten, langsam durchgeführten Versuchen am grössten. Die Vermutung lag nahe, dass dies der Entstehung von CO statt CO_2 zuzuschreiben war. Es wurden deshalb noch eine Anzahl von Verbrennungen gemacht, bei denen statt der Absorptionsapparate Reagenzien auf Kohlenoxyd eingeschaltet wurden. Dabei zeigte es sich, dass durch die Verbrennungsprodukte aus einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorür metallisches Palladium abgeschieden wurde. Eine verdünnte wässrige ammoniakalische Silbernitratlösung wurde unter Schwarzfärbung reduziert (Berthelot's Reaktion auf CO). Diese Reaktionen beweisen die Entstehung von Kohlenoxyd. Wurden die Verbrennungsgase durch eine verdünnte alkalische Blutlösung geleitet und das Spektrum dieser Lösung im Vergleich mit dem einer Vergleichsprobe der ursprünglich angewendeten Blutlösung betrachtet, so zeigte sich der im Gelb gelegene schmalere Absorptionsstreifen ein wenig dem Grün genähert, nach dem Behandeln mit ammoniakalischer Ferrotartratlösung zeigte sich eine verschwommene Absorption wie bei einem Gemische von Kohlenoxyd und Oxyhämoglobin nach der Reduktion. Die Reaktion war durch den Sauerstoffstrom augenscheinlich beeinträchtigt, gab aber trotzdem Spuren Kohlenoxyd an. Es ist somit kein Zweifel, dass die Bestimmungen des Kohlenstoffs zu niedrig ausfallen müssen, weil neben CO_2 auch CO entsteht und in den Absorptionsapparaten nicht zurückgehalten wird.

Die Herren Carrasco und Plancher scheinen tatsächlich unter abweichenden, aber nicht genau beschriebenen Verhältnissen gearbeitet

zu haben, vielleicht bei einer höheren Spannung, höherer Temperatur oder dergleichen; es würde ein wesentlicher Gewinn sein, wenn der hier nachgewiesene, grundsätzliche Fehler ihres Verfahrens sicher vermieden werden könnte. Ich vermag mich mit weiteren Arbeiten in dieser Richtung zur Zeit leider nicht mehr zu beschäftigen, fühle mich aber verpflichtet, die gemachten Erfahrungen zum Nutzen anderer, die das viel versprechende, genial erdachte Verfahren anwenden wollen, zu veröffentlichen.

Berlin, im Dezember 1906.

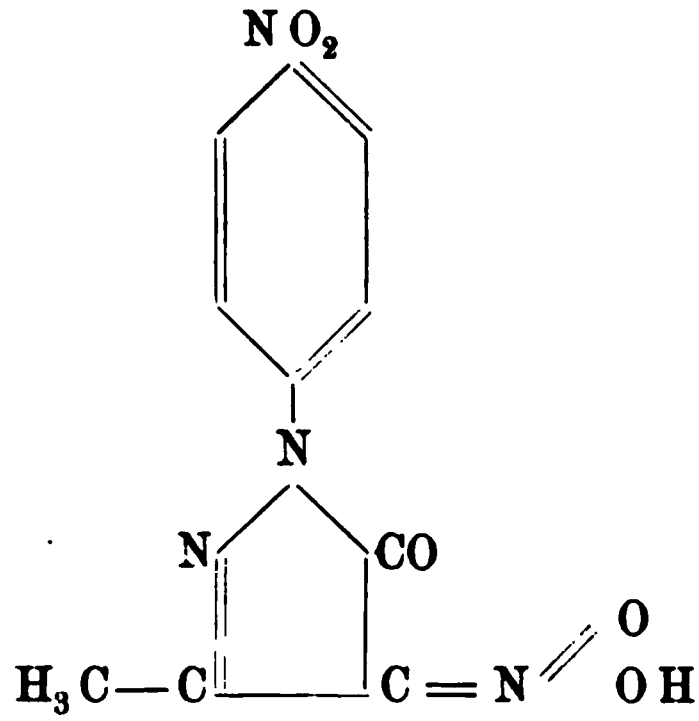
Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur quantitativen Bestimmung einiger Alkaloide.

Von

H. Matthes und O. Rammstedt.

(Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.)

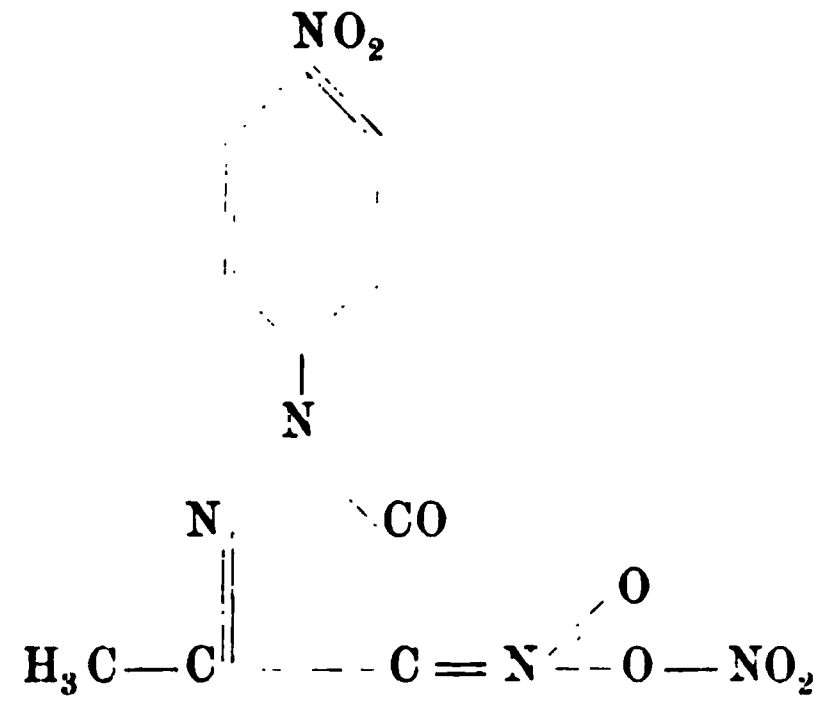
L. Knorr[1]) hat die Pikrolonsäure, das Dinitrophenylmethylpyrazolon als ausgezeichnetes Fällungsmittel empfohlen. Die Säure liefert mit den meisten Alkaloiden und vielen anderen Basen schwer lösliche, konstant zusammengesetzte Salze von hohem Schmelz-, respektive Zersetzungspunkte. L. Knorr gab dem Dinitrophenylmethylpyrazolon wegen der Ähnlichkeit im Verhalten mit der Pikrinsäure den Namen Pikrolonsäure. Knorr[2]) fasst die Substanz heute auf als Isonitroverbindung, und zwar als 1-p-Nitrophenyl- 3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon.



[1]) Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**. I. 917.

[2]) Zeine, Inauguraldissertation, Jena 1906, S. 8 u. 12.

Die Pikrolonsäure kann dargestellt werden nach den Angaben von Knorr und Bran[1]), sowie nach denjenigen von Knorr und Zeine[2]), die sich im Wesentlichen mit einander decken. Die letztere Darstellungsmethode gestaltet sich folgendermafsen: »Je 90 *cc* der reinen Salpetersäure von 99,5 %, der sogenannten Valentiner Säure, werden durch Wasser unter guter Kühlung auf 100 *cc* verdünnt. Es resultiert eine Säure von zirka 90 % und dem spezifischen Gewicht 1.495. Von dieser 90-prozentigen Salpetersäure werden 600 *cc* in einen grossen Erlenmeyerkolben von 2—3 *l* Inhalt gefüllt und von aussen gut durch Eiswasser gekühlt. In diese Säure gibt man 200,0 *g* Phenylmethylpyrazolon nach und nach in Portionen von etwa 1 *g* ein. Das Phenylmethylpyrazolon löst sich in der Säure mit dunkelbrauner Farbe und das jedesmalige Eingeben von Substanz ist von einer kräftigen Reaktion begleitet, deren Verlauf man unter tüchtigem Umschütteln abwartet, ehe man frische Substanz zugibt. Auf diese Weise kann man die Temperatur leicht zwischen 10 und 15° halten. Ist die Säure mit Phenylmethylpyrazolon gesättigt (nach Zusatz von etwa 100,0 *g*), so beginnt eine reichliche Kristallisation. Doch kann man bei häufigem Umschütteln unbeschadet weiter Phenylmethylpyrazolon zugeben und so mit 600 *cc* Salpetersäure von 90 % zirka 200,0 *g* Phenylmethylpyrazolon nitrieren. Die Kristallmasse wird von der Mutterlauge durch Absaugen über Glaswolle befreit, zuerst mit schwächerer Salpetersäure und dann mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Man erhält so das Trinitrophenylmethylpyrazolon (Salpetersäureester des 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons)



[1]) F. Bran, Dissertation, Jena 1899.
[2]) R. Zeine, Dissertation, Jena 1906, S. 12—14.

in groben, würfelartigen Kristallen von gelbbrauner Farbe. Das fein zerriebene Rohprodukt wird zum Zweck der Verseifung mit der sechsfachen Menge 33-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln bis auf 60° erwärmt. Die in der Flüssigkeit suspendierten, gelbbraunen Kristalle färben sich nach und nach gelbgrünlich und das Rohprodukt verschwindet, während eine flockige Kristallmasse die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach 20—40 Minuten ist die Verseifung vollendet. Man lässt die Reaktionsmasse erkalten, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Die Reinigung der erhaltenen rohen Pikrolonsäure geschieht durch das Natriumsalz. Das Verseifungsprodukt wird in Sodalösung zerrieben. Die Pikrolonsäure wandelt sich unter Entwickelung von Kohlensäure sofort in das gelbe Natriumsalz um; ist alles umgesetzt, so presst man die Mutterlauge von den Kristallen ab. Aus verdünntem Alkohol (1 : 3) lässt sich das Salz gut umkristallisieren. Man erhält es in feinen, gelben Nädelchen, die konzentrisch gruppiert sind. Das Natriumsalz lässt sich leicht zerlegen, wenn man es mit 20-prozentiger Salzsäure erwärmt. Die Pikrolonsäure scheidet sich als gelbes, mehliges Pulver ab, das man nach dem Absaugen tüchtig mit Wasser nachwäscht.«

Die Pikrolonsäure zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei zirka 124° unter Dunkelfärbung und stürmischer Gasentwicklung.

Zur Charakterisierung von Basen ist die Pikrolonsäure bis jetzt angewandt worden von P. Bertram[1]), F. Bran[2]), L. Knorr[3]), L. Knorr und H. Matthes[4]), H. Matthes[5]), L. und E. Knorr[6]), Duden und Macintyre[7]), Steuer[8]), Knorr und Mc. Connan[9]),

---

[1]) P. Bertram, Dissertation, Jena 1899.

[2]) F. Bran, Dissertation, Jena 1899.

[3]) L. Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, I, 913; **32**, 734, 736 und 740; **34**, 3484 und 3493.

[4]) L. Knorr und H. Matthes, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 732 u. 736; Liebig's Annalen **301**, 1; **307**, 171; **315**, 104.

[5]) H. Matthes, Liebig's Annalen **315**, 104 u. **316**, 311.

[6]) L. u. E. Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 754.

[7]) Duden und Macintyre, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 1902.

[8]) Steuer, Dissertation, Jena.

[9]) Knorr und Mc. Connan, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 3527.

Knorr und Browsndon[1]), Knorr und Meyer[2]), Knorr, Hörlein und Roth[3]), Steudel[4]), J. Otori[5]) und R. Zeine[6]). Auch von uns ist eine Anzahl Pikrolonate verschiedener Alkaloide und anderer organischer Basen, besonders neuerer Arzneimittel, dargestellt worden, welche wir an anderer Stelle veröffentlichen werden.

Die Schwerlöslichkeit einiger Pikrolonate benutzten wir zur quantitativen Bestimmung der betreffenden Basen, und zwar mit Erfolg zur Bestimmung des Styptizins, Codeïns und Morphins in Form von Tabletten, Lösungen und Verreibungen mit Zucker.

Die Bestimmungsmethode mit Pikrolonsäure gestaltet sich folgendermafsen: Die betreffende Tablette oder Verreibung mit Zucker wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuss einer zirka $^1/_{10}$-normal-alkoholischen Pikrolonsäurelösung versetzt. Das Pikrolonat scheidet sich entweder sogleich oder nach einiger Zeit in Form gelber Kristalle oder als Kristallmehl ab; nach ungefähr 15 Stunden, während welcher man die Mischung bei 10—15° hat stehen lassen, sammelt man das Salz auf einem mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel, saugt scharf ab, wäscht mit möglichst wenig Wasser nach, trocknet $^1/_2$ Stunde bei 110° und bringt zur Wägung. Aus dem Gewicht des Pikrolonats lässt sich die Menge der Base berechnen. Der Schmelz-, respektive der Zersetzungspunkt des Pikrolonats bürgt sowohl für die Identität, als auch für die Reinheit des Salzes.

Diese Pikrolonsäure-Methode kann schnell und bequem ausgeführt werden. Vor allen Dingen kann man die Alkaloidsalze direkt in wässriger Lösung fällen, ohne erst die Alkaloide durch Alkali in Freiheit setzen zu müssen. Die umständliche Extraktion der Alkaloide mit Äther, respektive Chloroform, fällt auch weg. Besonders gross ist der Vorteil bei der quantitativen Bestimmung des Morphins mit Pikrolonsäure. Die anderen bekannten Methoden der Morphinbestimmung von Morphiumpulvern und -lösungen sind sämtlich zeitraubend oder umständlich oder gar ungenau.

---

[1]) Knorr und Brownsdon, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 4473.

[2]) Knorr und Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **38**, 3130.

[3]) Knorr, Hörlein und Roth, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **38**, 3141.

[4]) Steudel, Zeitschrift f. physiolog. Chemie **37**, 219.

[5]) J. Otori, Zeitschrift f. physiolog. Chemie **43**, 305.

[6]) R. Zeine, Dissertation, Jena 1906, S. 19 ff.

Die Morphinbestimmungsmethode von C. Reichard[1]) ist in wissenschaftlicher Hinsicht nicht ganz einwandfrei. C. Reichard nahm den Gedanken Kieffer's[2]), die Reduktionsfähigkeit des Morphins auf Silbersalze zu einer quantitativen Bestimmung zu benutzen, neu auf. Kieffer suchte auf maſsanalytischem Wege zum Ziele zu gelangen, Reichard auf gewichtsanalytischem. Den Ausgangspunkt für seine Bestimmungen bildet die Tatsache, dass schon verdünnte wässrige Lösungen von Morphinsalzen durch ebenfalls schwache Silbernitratlösungen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Reichard nahm an, dass 1 Molekül Morphin aus 2 Molekülen Silbernitrat 2 Atome Silber unter Bildung von $C_{17}H_{17}NO_3$ ausscheidet. Den Vorgang formuliert er folgendermaſsen:

$$C_{17}H_{17}NO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,AgNO_3 = C_{17}H_{17}NO_3 + 2\,Ag + 2\,HNO_3.$$

Diese Annahme dürfte den Tatsachen nicht entsprechen. Als Oxydationsprodukt des Morphins hat man bisher das Oxydimorphin angenommen, das nach Hesse[3]) identisch ist mit Pseudomorphin. Ausserdem haben schon Broockmann und Polstorff[4]) nachgewiesen, dass beim Erwärmen von Silbernitrit mit salzsaurem Morphin in wässriger Lösung nicht Oxymorphin $C_{17}H_{19}NO_4$ entsteht, wie Schützenberger[5]) glaubte, sondern Oxydimorphin. Broockmann und Polstorff gaben dem Vorgang folgende Formulierung:

$$2\,C_{17}H_{19}NO_3\,.\,HCl + 2\,NO_2Ag = \left.\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3\\\vdots\\C_{17}H_{18}NO_3\end{matrix}\right\} + 2\,AgCl + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Ferner hat Polstorff[6]) nachgewiesen, dass durch Oxydation des Morphins mit Ferridcyankalium aus einem Molekül Morphin ein Wasserstoffatom austritt und gleichzeitig eine Verkuppelung zweier Morphinmoleküle stattfindet. Auch sagt E. Vongerichten[7]): »Morphin wird bekanntlich durch Einwirkung verschiedener oxydierender Agenzien in

---

[1]) C. Reichard, Chemiker-Zeitung 1900, S. 1061; 1901, S. 816; vergl. diese Zeitschrift **40**, 812; **41**, 652.

[2]) Kieffer, Annalen d. Chemie u. Pharm. **27**, 271.

[3]) Hesse, Liebig's Annalen **141**, 87; A. Spl. 8, 267 u. A. 222, 234.

[4]) Broockmann und Polstorff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 88 u. 89.

[5]) Schützenberger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 86.

[6]) Polstorff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 86.

[7]) E. Vongerichten, Liebig's Annalen **294**, 206.

neutraler oder alkalischer Lösung mit beinahe quantitativer Ausbeute in Pseudomorphin übergeführt.« Auch E. Merck[1]) formuliert den Vorgang folgendermafsen:

$$2\,C_{17}H_{19}NO_3 + 2\,AgNO_3 = (C_{17}H_{18}NO_3)_2 + 2\,Ag + 2\,HNO_3.$$

Demnach entspräche aber schon ein Atom Silber einem Molekül Morphin. C. Reichard[2]) hat seine Methode auch auf die Bestimmung des Morphins im Opium angewandt. Da aber die verschiedenen Opiumsorten auf ihren Gehalt an reduzierenden Fremdkörpern noch nicht untersucht sind, und da ausserdem obige Umsetzung von Morphin mit Silbernitrat nach E. Merck[3]) wahrscheinlich nicht molekular vor sich geht, ohne Bildung von anderen Produkten, so dürfte die Reichardsche Methode weder zur Bestimmung des Morphins in reinen Morphinlösungen noch in Opiumauszügen geeignet sein.

Bevor wir die Werte anführen, welche wir mit der Pikrolonsäure erhalten haben, seien die Formeln, sowie Schmelz-, respektive Zersetzungspunkte der betreffenden Salze kurz aufgeführt, da die Kenntnis derselben zur Berechnung der Analysen, sowie zur Prüfung auf Reinheit erforderlich ist.

1. Cotarnin-Pikrolonat, $C_{12}H_{15}NO_4 . C_{10}H_8N_4O_5$, Molekulargewicht = 501. Das Salz schmilzt unter Sintern und Bräunung bei 205—210°.
2. Codeïn-Pikrolonat, $C_{18}H_{21}NO_3 . C_{10}H_8N_4O_5$; Molekulargewicht = 563. Das Salz schmilzt bei zirka 225° unter Zersetzung.
3. Morphin-Pikrolonat, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_{10}H_8N_4O_5$, Molekular-Gewicht = 549. Das Salz schmilzt unter Sintern und Dunkelfärbung zwischen 200—210°.

Quantitative Bestimmung von Styptizin, Styptizin-Tabletten, Codeïnphosphatlösung, Codeïnverreibung mit Zucker, Morphiumlösung, Morphiumpulver.

1. Quantitative Bestimmung des Styptizins, des salzsauren Cotarnins, $C_{12}H_{15}NO_4 . HCl + H_2O$.

0,5120 *g* Styptizin wurden in Wasser gelöst und auf 100,0 *cc* aufgefüllt; je 10,0 *cc* dieser Lösung = 0,0512 *g* Styptizin wurden in einem

[1]) E. Merck, Jahresbericht 1901, S. 25.
[2]) C. Reichard, Chemiker-Zeitung 1901, S. 816.
[3]) E. Merck, Jahresbericht 1901, S. 26.

Bechergläschen mit 2,0 *cc* $^{n}/_{10}$-alkoholischer Pikrolonsäure versetzt. Das Cotarnin-Pikrolonat fiel sofort aus, es wurde nach etwa 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt. mit etwas Wasser nachgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Das Salz schmilzt unter Sintern und Bräunung bei 205—210°.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	0,0814 *g*	Cotarnin-Pikrolonat	=	0,0474 *g*	Styptizin
II.	0,0824 «	«	«	= 0,0479 «	«
III.	0,0831 «	«	«	= 0,0484 «	«
IV.	0,0833 «	«	«	= 0,0485 «	«
V.	0,0839 «	«	«	= 0,0488 «	«
VI.	0,0833 «	«	«	= 0,0485 «	«

Es wurde durchschnittlich 0,0030 *g* Styptizin zu wenig gefunden. Diese Bestimmungsmethode liefert also hinreichend genaue Werte.

2. Bestimmung des Styptizin-Gehaltes von Styptizin-Tabletten.

Je eine Styptizintablette (E. Merck) zu 0.05 *g* Styptizin wurde in etwa 10,0 *cc* kaltem Wasser gelöst, durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde in einem Bechergläschen mit 2,0 *cc* einer $^{n}/_{10}$-alkoholischen Pikrolonsäure versetzt. Das Pikrolonat wurde nach etwa 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit Wasser nachgewaschen und bei 110° getrocknet. Das Salz schmilzt bei 205—210°.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	0.0811 *g*	Cotarnin-Pikrolonat	=	0.0472 *g*	Styptizin
II.	0.0819 «	«	«	= 0,0475 «	«
III.	0.0829 «	«	«	= 0,0482 «	«
IV.	0,0817 «	«	«	= 0,0475 «	«
V.	0,0833 «	«	«	= 0,0485 «	«
VI.	0,0828 «	«	«	= 0,0482 «	«

Die durchschnittlich gefundene Menge Styptizin war 0,0478 *g*. Zu vergleichenden Gehaltsbestimmungen dürfte die Methode hinreichend genau sein.

3. Quantitative Bestimmung von Codeïnphosphat ($C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + 2H_2O$) in wässriger Lösung).

0,2000 *g* Codeïnphosphat wurden mit Wasser zu 100,0 *cc* gelöst. Je 10,0 *cc* = 0,0200 *g* Codeïnphosphat wurden in einem Bechergläschen mit 2,0 *cc* einer $^n/_{10}$-alkoholischen Pikrolonsäure versetzt. Das Salz fiel sofort aus und wurde nach 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, scharf abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen, sodann bei 110° getrocknet und gewogen. Das Salz schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	0,0260 *g*	Codeïn-Pikrolonat	=	0,0199 *g*	Codeïnphosphat
II.	0,0259 «	«	=	0,0199 «	«
III.	0,0257 «	«	=	0,0197 «	«
IV.	0,0250 «	«	=	0,0192 «	«
V.	0,0257 «	«	=	0,0197 «	«
VI.	0,0255 «	«	=	0,0196 «	«

Es wurde durchschnittlich 0,0004 *g* Codeïnphosphat zu wenig gefunden. Diese Bestimmungsmethode würde also hinreichend genaue Werte liefern.

4. Quantitative Bestimmung von Codeïnphosphat in Verreibung mit Zucker.

0,2100 *g* Codeïnphosphat und 5,0 *g* Zucker wurden mit Wasser zu 100,0 *cc* gelöst. Je 10,0 *cc* dieser Lösung, entsprechend einem Codeïnpulver von 0,0210 *g* Codeïnphosphat und 0,5 *g* Zucker, wurden in einem Bechergläschen mit 2,0 *cc* einer $^n/_{10}$-alkoholischen Pikrolonsäure versetzt. Das Salz fiel sofort aus und wurde nach 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und auf oben beschriebene Weise zur Wägung gebracht. Das Salz schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	0,0267 *g*	Codeïn-Pikrolonat	=	0,0205 *g*	Codeïnphosphat
II.	0,0268 «	«	=	0,0206 «	«
III.	0,0268 «	«	=	0,0206 «	«
IV.	0,0265 «	«	=	0,0204 «	«
V.	0,0270 «	«	=	0,0207 «	«
VI.	0,0269 «	«	=	0,0207 «	«

Die durchschnittlich gefundene Menge Codeïnphosphat war 0,0206 *g*. Die Methode liefert also zur vergleichenden Gehaltsbestimmung von Codeïnphosphatpulvern hinreichend genaue Werte.

5. Bestimmung einer wässrigen Morphinlösung.

0,1040 *g* Morphin. hydrochloricum ($C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$) wurden mit Wasser auf 100,0 *cc* gelöst. Je 10,0 *cc* dieser Lösung, entsprechend 0,0104 *g* Morphin. hydrochloricum, wurden mit 1,0 *cc* zirka $^n/_{10}$-alkoholischer Pikrolonsäure versetzt. Bei einer Temperatur von 15—18° fiel das Salz nach ungefähr 10 Minuten aus. Es wurde nach 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, scharf abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei 110° getrocknet. Das Salz schmilzt bei 200—210°.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte.

I.	0,0147 *g*	Morphin-Pikrolonat	=	0,0101 *g*	Morphin. hydrochloricum
II.	0,0144 «	«	«	= 0,0098 «	«	«
III.	0,0146 «	«	«	= 0,0099 «	«	«
IV.	0,0148 «	«	«	= 0,0101 «	«	«
V.	0,0147 «	«	«	= 0,0101 «	«	«
VI.	0,0146 «	«	«	= 0,0099 «	«	«

6. Quantitative Bestimmung von Morphin. hydrochloricum in Verreibung mit Zucker.

2 Morphiumpulver à 0,0190 *g* Morphin. hydrochloricum und 0,5 *g* Zucker wurden in 10,0 *cc* Wasser gelöst, bei einer Temperatur von 25° gefällt und wie oben zur Wägung gebracht.

I. 0,0273 *g* Morphin-Pikrolonat = 0,0187 *g* Morphin. hydrochloricum.
II. 0,0274 « « « = 0,0187 « « «

2 Morphiumpulver à 0,0202 *g* Morphin. hydrochloricum und 0,5 *g* Zucker wurden in 10,0 *cc* Wasser gelöst, bei einer Temperatur von 25° gefällt und wie oben zur Wägung gebracht.

I. 0,0307 *g* Morphin-Pikrolonat = 0,0209 *g* Morphin. hydrochloricum.
II. 0,0306 « « « = 0,0209 « « «

Bei einer Temperatur von 25° scheidet sich das Morphin-Pikrolonat erst nach ungefähr 30 Minuten aus; die Ausscheidung kann durch Abkühlung im Eisschrank beschleunigt werden.

3. Quantitative Bestimmung von Codeïnphosphat ($C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4 + 2H_2O$) in wässriger Lösung).

0,2000 *g* Codeïnphosphat wurden mit Wasser zu 100,0 *cc* gelöst. Je 10,0 *cc* = 0,0200 *g* Codeïnphosphat wurden in einem Bechergläschen mit 2,0 *cc* einer $^n/_{10}$-alkoholischen Pikrolonsäure versetzt. Das Salz fiel sofort aus und wurde nach 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, scharf abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen, sodann bei 110° getrocknet und gewogen. Das Salz schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	0,0260 *g*	Codeïn-Pikrolonat	=	0,0199 *g*	Codeïnphosphat
II.	0,0259 «	« «	=	0,0199 «	«
III.	0,0257 «	« «	=	0,0197 «	«
IV.	0,0250 «	« «	=	0,0192 «	«
V.	0,0257 «	« «	=	0,0197 «	«
VI.	0,0255 «	« «	=	0,0196 «	«

Es wurde durchschnittlich 0,0004 *g* Codeïnphosphat zu wenig gefunden. Diese Bestimmungsmethode würde also hinreichend genaue Werte liefern.

4. Quantitative Bestimmung von Codeïnphosphat in Verreibung mit Zucker.

0,2100 *g* Codeïnphosphat und 5,0 *g* Zucker wurden mit Wasser zu 100,0 *cc* gelöst. Je 10,0 *cc* dieser Lösung, entsprechend einem Codeïnpulver von 0,0210 *g* Codeïnphosphat und 0,5 *g* Zucker, wurden in einem Bechergläschen mit 2,0 *cc* einer $^n/_{10}$-alkoholischen Pikrolonsäure versetzt. Das Salz fiel sofort aus und wurde nach 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und auf oben beschriebene Weise zur Wägung gebracht. Das Salz schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.	0,0267 *g*	Codeïn-Pikrolonat	=	0,0205 *g*	Codeïnphosphat
II.	0,0268 «	« «	=	0,0206 «	«
III.	0,0268 «	« «	=	0,0206 «	«
IV.	0,0265 «	« «	=	0,0204 «	«
V.	0,0270 «	« «	=	0,0207 «	«
VI.	0,0269 «	« «	=	0,0207 «	«

Die durchschnittlich gefundene Menge Codeïnphosphat war 0,0206 *g*. Die Methode liefert also zur vergleichenden Gehaltsbestimmung von Codeïnphosphatpulvern hinreichend genaue Werte.

5. Bestimmung einer wässrigen Morphinlösung.

0,1040 *g* Morphin. hydrochloricum ($C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$) wurden mit Wasser auf 100,0 *cc* gelöst. Je 10,0 *cc* dieser Lösung, entsprechend 0,0104 *g* Morphin. hydrochloricum, wurden mit 1,0 *cc* zirka $^n/_{10}$-alkoholischer Pikrolonsäure versetzt. Bei einer Temperatur von 15—18° fiel das Salz nach ungefähr 10 Minuten aus. Es wurde nach 15 Stunden auf einem Gooch-Tiegel gesammelt, scharf abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei 110° getrocknet. Das Salz schmilzt bei 200—210°.

6 Bestimmungen lieferten folgende Werte.

I.	0,0147 *g*	Morphin-Pikrolonat	=	0,0101 *g*	Morphin. hydrochloricum
II.	0,0144 «	«	«	=	0,0098 «	«	«
III.	0,0146 «	«	«	=	0,0099 «	«	«
IV.	0,0148 «	«	«	=	0,0101 «	«	«
V.	0,0147 «	«	«	=	0,0101 «	«	«
VI.	0,0146 «	«	«	=	0,0099 «	«	«

6. Quantitative Bestimmung von Morphin. hydrochloricum in Verreibung mit Zucker.

2 Morphiumpulver à 0,0190 *g* Morphin. hydrochloricum und 0,5 *g* Zucker wurden in 10,0 *cc* Wasser gelöst, bei einer Temperatur von 25° gefällt und wie oben zur Wägung gebracht.

I.	0,0273 *g*	Morphin-Pikrolonat	=	0,0187 *g*	Morphin. hydrochloricum.
II.	0,0274 «	«	«	=	0,0187 «	«	«

2 Morphiumpulver à 0,0202 *g* Morphin. hydrochloricum und 0,5 *g* Zucker wurden in 10,0 *cc* Wasser gelöst, bei einer Temperatur von 25° gefällt und wie oben zur Wägung gebracht.

I.	0,0307 *g*	Morphin-Pikrolonat	=	0,0209 *g*	Morphin. hydrochloricum.
II.	0,0306 «	«	«	=	0,0209 «	«	«

Bei einer Temperatur von 25° scheidet sich das Morphin-Pikrolonat erst nach ungefähr 30 Minuten aus; die Ausscheidung kann durch Abkühlung im Eisschrank beschleunigt werden.

Aus den Bestimmungen ist ersichtlich, dass man mit Hilfe der Pikrolonsäure — wenn man die Fällungen unter gleichen Bedingungen vornimmt, nicht zu verdünnte Lösungen anwendet und nicht zu viel Flüssigkeit zum Nachwaschen gebraucht — ohne grossen Zeitaufwand völlig genügende Vergleichszahlen erhält, während die Extraktions- und Titrationsmethoden viel mehr Arbeits-Zeit in Anspruch nehmen und keine wesentlich genaueren Werte liefern. Wir verwendeten die Pikrolonsäure auch als Fällungsmittel bei der Wertbestimmung narkotischer Drogen.[1]) Es ist von Interesse, die Löslichkeit der Salze der Pikrolonsäure durch systematische Untersuchungen festzustellen.

Über einige neue Laboratoriumsapparate.

Von

Josef Habermann.

Brünn, Laboratorium f. allgemeine und analytische Chemie an der deutschen technischen Hochschule.

1. Über einen neuen Hilfsapparat zur Erzielung konstanter Temperaturen in Trockenschränken.

Der Apparat, den ich im folgenden beschreiben will, soll dazu dienen, bei Dampftrockenschränken nach Bedarf die Herstellung konstanter Temperaturen in verschiedener Höhe in einfacher und bequemer Weise zu ermöglichen.

Die Anwendung des neuen Hilfsapparates setzt voraus, dass die Heizflüssigkeit des Dampftrockenschrankes nicht aus einem chemischen Individuum besteht, sondern ein homogenes Gemisch von mindestens zwei Flüssigkeiten mit entsprechend verschiedenen Siedepunkten sei. Ein solches Flüssigkeitsgemisch, mit welchem ich auch den Apparat erprobt habe, und welches den gewöhnlichen Bedürfnissen, wie sie sich namentlich in chemisch-analytischen Laboratorien geltend machen, sehr gut entspricht, kann aus gewöhnlichem Amylalkohol und hochgradigem Spiritus hergestellt werden. Bei Anwendung eines solchen Gemisches und Benutzung des zu beschreibenden Apparates in Verbindung mit einer Trockentrommel nach Schwackhöfer[2]) konnte ich, wie ich beispielsweise anführen will, Temperaturen von 83°—123° erzielen und

---

[1]) Archiv d. Pharmazie **245**, 112—132 (1907).

[2]) Siehe „Preisverzeichnis über chemische Apparate und Gerätschaften von Lenoir und Forster in Wien".

innerhalb dieser Grenzen für jede beliebige Höhe mit der Genauigkeit konstant erhalten, dass die Temperatur höchstens innerhalb 2° C. schwankte. Die Schwankung bewegt sich also in Grenzen, welche für die allermeisten Bedürfnisse eines chemischen Laboratoriums durchaus zulässig sind. Wenn diese Bemerkungen genügen dürften, um den Zweck, den ich durch den Apparat zu erreichen anstrebte, deutlich zu machen und seine Brauchbarkeit allgemein zu kennzeichnen, so wird auch eine kurze Beschreibung mit Benutzung der Abbildungen (Fig. 31 und 32) ausreichen, um die Konstruktion des Apparats, sowie die Art seiner Benutzung, verständlich zu machen. Der ganze Apparat, wie ich ihn bisher benutzt habe, besteht aus Glas und setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

Fig. 31.

1. Aus der ziemlich weiten Glasröhre a, welche oben offen ist und unten in die engere Glasröhre b übergeht. An der letzteren ist der Zweiweghahn d angebracht, welcher die aus Figur 31 ersichtliche Konstruktion besitzt und es durch entsprechende Stellung ermöglicht, entweder die Röhre a zum Sammelgefäss für die aus dem darauf angebrachten Soxhlet-Kühler abtropfende Flüssigkeit zu machen, oder die in der Röhre a angesammelte Flüssigkeit nach aussen abfliessen zu lassen, oder endlich die im Soxhlet-Kühler und in der Röhre a kondensierte Flüssigkeit unmittelbar in das Siedegefäss abtropfen zu lassen.

2. Aus der Röhre c, welche das Innere des unter dem Hahne gelegenen Teiles der Röhre b mit dem Inneren des weiten Rohres a in der aus Figur 32 deutlich ersichtlichen Weise verbindet. Beim Gebrauch befestigt man, nachdem der Dampftrockenschrank mit einer entsprechenden Menge des betreffenden Flüssigkeitsgemisches beschickt wurde, den Apparat mittels des an seinem unteren Ende angebrachten Korkpfropfens g in jene Öffnung des Dampftrockenschrankes, in welcher gewöhnlich ein Rückflusskühler angebracht ist. In die obere Öffnung f des Rohres a, befestigt man mittels eines passenden Korkpfropfens einen Soxhlet'schen Kugelkühler, welcher als Rückflusskühler zu wirken

bestimmt ist. Nach erfolgtem Anheizen des Dampftrockenschrankes und eintretendem Sieden stellt man den Hahn d in der Art, dass das Rohr a

Fig 32.

als Sammelgefäss für die aus dem Rückflusskühler abtropfende Flüssigkeit fungiert, und reguliert das Sieden der Heizflüssigkeit in solcher Weise, dass die durch c aufsteigenden Dämpfe im Soxhlet-Kühler vollständig kondensiert werden, und ein lebhaftes Abtropfen der im Kühler kondensierten Flüssigkeit in das Sammelgefäss a stattfindet. Dabei beobachtet man bei ungeänderter Stellung des Hahnes h das in den eigentlichen Trockenraum eingesenkte Thermometer, bis dieses die gewünschte Temperatur anzeigt, worauf man die Heizflamme für kurze Zeit von dem Trockenschrank entfernt. Nun lässt man die in a angesammelte Flüssigkeit durch entsprechende Hahnstellung in ein am äusseren Ende des Hahnes bei h untergestelltes Gefäss abfliessen, gibt dem Hahn d die 3. Stellung, worauf beim neuerlichen Anheizen des Trockenschrankes die im Rückfluss-kühler etc. kondensierte Flüssigkeit ohne Unterbrechung zur Heizflüssigkeit des Trockenschrankes zurückfliessen kann. Das hat natürlich zur Folge, dass die Heizflüssigkeit nunmehr den gleichen Siedepunkt und der eigentliche Trockenraum die gleich bleibende Temperatur behält.

Bei Anwendung des neuen Apparates wird es selbstverständlich erscheinen, dass die bei Erhöhung der Temperatur des Trockenschrankes abdestillierte Flüssigkeit, im Falle der Trockenraum auf eine niedrige Temperatur gestellt werden soll, neuerlich entsprechend verwendet werden kann. Eben so wenig wird es einer besonderen Darlegung bedürfen, dass das als Heizflüssigkeit verwendete Gemisch auch aus mehr als zwei mischbaren Flüssigkeiten bestehen kann; und in der Tat habe ich bei Erprobung des neuen Apparates eigentlich stets mit einem aus mehreren Flüssigkeiten bestehenden Gemische gearbeitet, indem ich zur Herstellung des letzteren einerseits Amylalkohol von 128—130° Siedepunkt und andererseits Sprit von 95—96° Alkoholgehalt, also zwei Flüssigkeiten angewendet habe, deren jede selbst schon ein Flüssigkeitsgemisch ist.

Um die Verwendbarkeit des neuen Apparates zu beleuchten, will ich aus dem bei seiner Erprobung gesammelten Beobachtungsmaterial eine Versuchsreihe anführen, bei welcher derselbe, wie bereits erwähnt wurde, an einer Schwackhöfer'schen Trockentrommel angebracht war, und als Heizflüssigkeit das Gemisch von Amylalkohol der gekennzeichneten Art und Sprit von 95 % Alkoholgehalt Verwendung fand. Hierbei wurde zunächst Amylalkohol allein in entsprechender Menge angewendet und dabei eine Temperatur des Trockenraumes von 123—124° erreicht. Nachdem diese Temperatur durch etwa zwei Stunden unverändert geblieben war, wurde mit dem Zusatz von Sprit begonnen und dieser zunächst in Mengen von 1 Volum-Prozent, bezogen auf das Volumen des angewendeten Amylalkoholes, zugesetzt; nach jedem Zusatz und fortdauerndem Sieden der Heizflüssigkeit wurde die Temperatur des Trockenschrankes durch 1—2 Stunden beobachtet, sodann neuerlich Sprit zugesetzt und so weiter. Die Mengen des zugesetzten Sprits wurden später auf 2,4 bis 10 % erhöht und die Beobachtungen, wie früher angegeben, gemacht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

Zugesetzter Sprit in %. bezogen auf das angewandte Volumen des Amylalkoholes.	Im Trockenschrank beobachtete mittlere Temperatur.
1	120°
1	116,2°
1	114,7°
1	113,7°
1	111°
2	110°
2	108°
2	102°
2	100°
2	99,8°
2	97,5°
2	95,5°
4	93°
4	92°
6	89,2°
6	87°
6	86°
6	85,5°
10	84°.

bestimmt ist. Nach erfolgtem Anheizen des Dampftrockenschrankes und eintretendem Sieden stellt man den Hahn d in der Art, dass das Rohr a als Sammelgefäss für die aus dem Rückflusskühler abtropfende Flüssigkeit fungiert, und reguliert das Sieden der Heizflüssigkeit in solcher Weise, dass die durch c aufsteigenden Dämpfe im Soxhlet-Kühler vollständig kondensiert werden, und ein lebhaftes Abtropfen der im Kühler kondensierten Flüssigkeit in das Sammelgefäss a stattfindet. Dabei beobachtet man bei ungeänderter Stellung des Hahnes h das in den eigentlichen Trockenraum eingesenkte Thermometer, bis dieses die gewünschte Temperatur anzeigt, worauf man die Heizflamme für kurze Zeit von dem Trockenschrank entfernt. Nun lässt man die in a angesammelte Flüssigkeit durch entsprechende Hahnstellung in ein am äusseren Ende des Hahnes bei h untergestelltes Gefäss abfliessen, gibt dem Hahn d die 3. Stellung, worauf beim neuerlichen Anheizen des Trockenschrankes die im Rückfluss-

Fig 32.

kühler etc. kondensierte Flüssigkeit ohne Unterbrechung zur Heizflüssigkeit des Trockenschrankes zurückfliessen kann. Das hat natürlich zur Folge, dass die Heizflüssigkeit nunmehr den gleichen Siedepunkt und der eigentliche Trockenraum die gleich bleibende Temperatur behält.

Bei Anwendung des neuen Apparates wird es selbstverständlich erscheinen, dass die bei Erhöhung der Temperatur des Trockenschrankes abdestillierte Flüssigkeit, im Falle der Trockenraum auf eine niedrige Temperatur gestellt werden soll, neuerlich entsprechend verwendet werden kann. Eben so wenig wird es einer besonderen Darlegung bedürfen, dass das als Heizflüssigkeit verwendete Gemisch auch aus mehr als zwei mischbaren Flüssigkeiten bestehen kann; und in der Tat habe ich bei Erprobung des neuen Apparates eigentlich stets mit einem aus mehreren Flüssigkeiten bestehenden Gemische gearbeitet, indem ich zur Herstellung des letzteren einerseits Amylalkohol von 128—130 ° Siedepunkt und andererseits Sprit von 95—96 ° Alkoholgehalt, also zwei Flüssigkeiten angewendet habe, deren jede selbst schon ein Flüssigkeitsgemisch ist.

Um die Verwendbarkeit des neuen Apparates zu beleuchten, will ich aus dem bei seiner Erprobung gesammelten Beobachtungsmaterial eine Versuchsreihe anführen, bei welcher derselbe, wie bereits erwähnt wurde, an einer Schwackhöfer'schen Trockentrommel angebracht war, und als Heizflüssigkeit das Gemisch von Amylalkohol der gekennzeichneten Art und Sprit von 95 % Alkoholgehalt Verwendung fand. Hierbei wurde zunächst Amylalkohol allein in entsprechender Menge angewendet und dabei eine Temperatur des Trockenraumes von 123—124° erreicht. Nachdem diese Temperatur durch etwa zwei Stunden unverändert geblieben war, wurde mit dem Zusatz von Sprit begonnen und dieser zunächst in Mengen von 1 Volum-Prozent, bezogen auf das Volumen des angewendeten Amylalkoholes, zugesetzt; nach jedem Zusatz und fortdauerndem Sieden der Heizflüssigkeit wurde die Temperatur des Trockenschrankes durch 1—2 Stunden beobachtet, sodann neuerlich Sprit zugesetzt und so weiter. Die Mengen des zugesetzten Sprits wurden später auf 2,4 bis 10 % erhöht und die Beobachtungen, wie früher angegeben, gemacht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche.

Zugesetzter Sprit in %, bezogen auf das angewandte Volumen des Amylalkoholes.	Im Trockenschrank beobachtete mittlere Temperatur.
1	120°
1	116,2°
1	114,7°
1	113,7°
1	111°
2	110°
2	108°
2	102°
2	100°
2	99,8°
2	97,5°
2	95,5°
4	93°
4	92°
6	89,2°
6	87°
6	86°
6	85,5°
10	84°.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde mit dem Flüssigkeitsgemisch begonnen, bei dem die Temperatur des Trockenschrankes auf 84° konstant erhalten worden war, und hierbei der Sprit allmählich in Anteilen abdestilliert. welche sich aus der vorstehenden Tabelle in umgekehrter Reihenfolge ergeben. Die hierbei erzielten Resultate stimmen mit denen der mitgeteilten Versuchsreihe gut überein, womit die Brauchbarkeit des Apparates in unzweifelhafter Weise erwiesen ist. Ein nicht geringer Vorteil des neuen Hilfsapparates besteht, wie mir scheint, auch darin, dass er sich an jedem Dampftrockenschrank anbringen lässt.

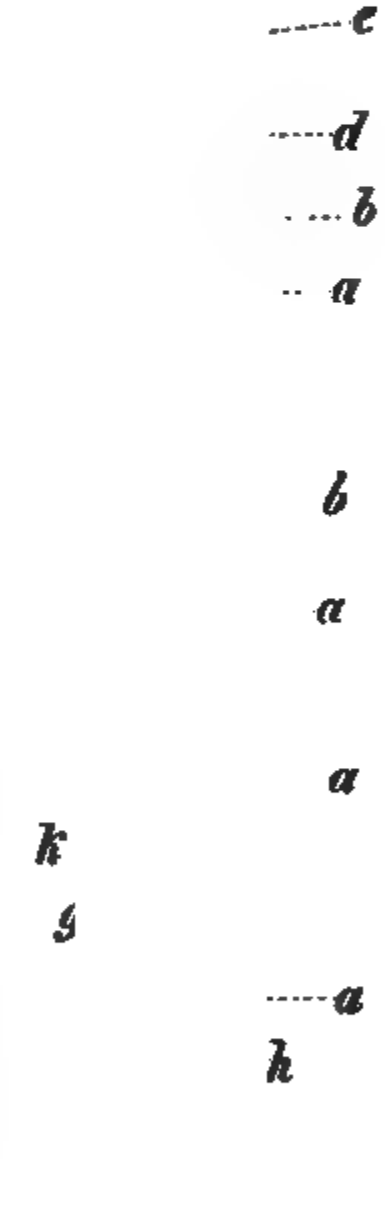
Die Ausführung dieses und des nachfolgend beschriebenen Apparates hat die Firma Lenoir und Forster in Wien übernommen.

2. Über einen neuen Aufsatz für fraktionierte Destillation.

Von den zahlreichen Aufsätzen für fraktionierte Destillation sind viele dadurch unbequem, dass sie die wiederholte Unterbrechung des Siedens notwendig machen, während bei anderen die Handhabung eine mehr oder weniger umständliche ist. Ein Apparat, welcher es gestattet, die Destillation ohne Unterbrechung fortzuführen, und dessen Handhabung ausserordentlich einfach ist, dürfte daher den Fachgenossen nicht ganz unwillkommen sein, weshalb ich denselben nach entsprechender Erprobung in Nachstehendem an der Hand der Figuren 33 und 34 beschreibe.

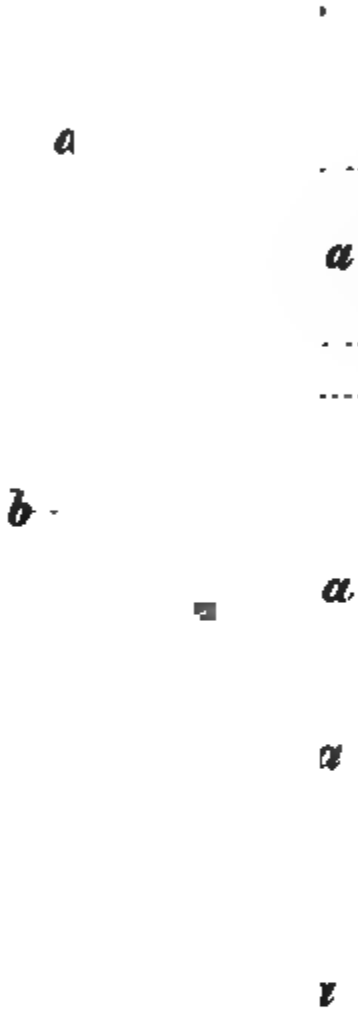
Der neue Fraktionieraufsatz besteht aus der Röhre a, welche mit ihrem oberen, weiteren Teil den Rückflusskühler c, c_1, e und f in der aus Figur 34 erkennbaren Weise umschliesst. Der untere Teil dieser Röhre verengt sich, wie ersichtlich, zweimal und bildet bis zum Hahn g bei entsprechender Hahnstellung ein Sammelgefäss, an welchem eine Teilung nach Kubikzentimetern etc. angebracht werden kann. Der Hahn ist ein

Fig. 33.



Zweiweghahn von der aus Figur 33 ersichtlichen Konstruktion. Die seitliche Röhre b verbindet, wie aus Figur 34 deutlich ersichtlich, das Innere des unter dem Glashahn gelegenen Teiles mit dem oberen, den Rückflusskühler umhüllenden Teil der Röhre a. An dem oberen Teil der seitlichen Röhre b ist, um ein Thermometer in dieselbe einführen zu können, der Ansatz d angebracht, durch welchen auch Habermann'sche Metallkörperchen aus gewelltem Platin-, Silber- oder Kupferblech eingeschoben werden können, wobei es selbstverständlich erscheinen wird, dieser seitlichen Röhre b die Form des Linnemann'schen Fraktionieraufsatzes zu geben und Körbchen aus feinmaschigem Platinnetz anzuwenden.

Fig. 34.



Beim Gebrauch wird der neue Fraktionieraufsatz mit dem Siedegefäss und der Kühler des Aufsatzes mit der Wasserleitung entsprechend verbunden und so weiter. Wie leicht einzusehen, kann jede Fraktion, ohne das Sieden zu unterbrechen, durch entsprechende Hahnstellung in ein bei k vorgehaltenes Gefäss abgelassen werden.

Der Apparat wurde an rohem Fuselöl erprobt und hat sich für dieses ausgezeichnet bewährt. Bei anderen Flüssigkeitsgemischen, welche erhebliche Anteile von mehr als 140° Siedepunkt enthalten, deren Absonderung angestrebt wird, gelingt dies wegen der beträchtlichen Höhe des ganzen Aufsatzes bei sehr lebhaftem Sieden der Flüssigkeit, ein Umstand, der in manchen Fällen mindestens unbequem werden kann.

Ich habe daher für solche höher siedende Flüssigkeitsgemische dem Aufsatz die aus Figur 35 ersichtliche Form gegeben, welche einer näheren Beschreibung nicht bedarf, und deren wesentlicher Unterschied von der genau beschriebenen ersten Form in der beträchtlich reduzierten

Länge besteht, so dass mit ihr Flüssigkeiten bis 180° Siedepunkt bequem destilliert werden können.

Fig. 35.

3. Über eine Verbesserung des Mitscherlich'schen Apparates zur Prüfung auf Phosphor in Vergiftungsfällen.

Bei der Prüfung von Leichenteilen auf giftigen Phosphor nach dem Verfahren von Mitscherlich leidet der Experimentator nicht selten durch den ausserordentlich unangenehmen Geruch, welcher sich gleich bei Beginn und während der Destillation entwickelt, und gegen den selbst ein gut ventiliertes Digestorium einen nur unzulänglichen Schutz gewährt.

Dieser Übelstand lässt sich dort, wo eine Wasserleitung zur Verfügung steht, in einfacher Weise beseitigen, wenn man die gebräuchliche Anordnung des Mitscherlich'schen Apparates in der durch Fig. 36 angegebenen Weise ergänzt.

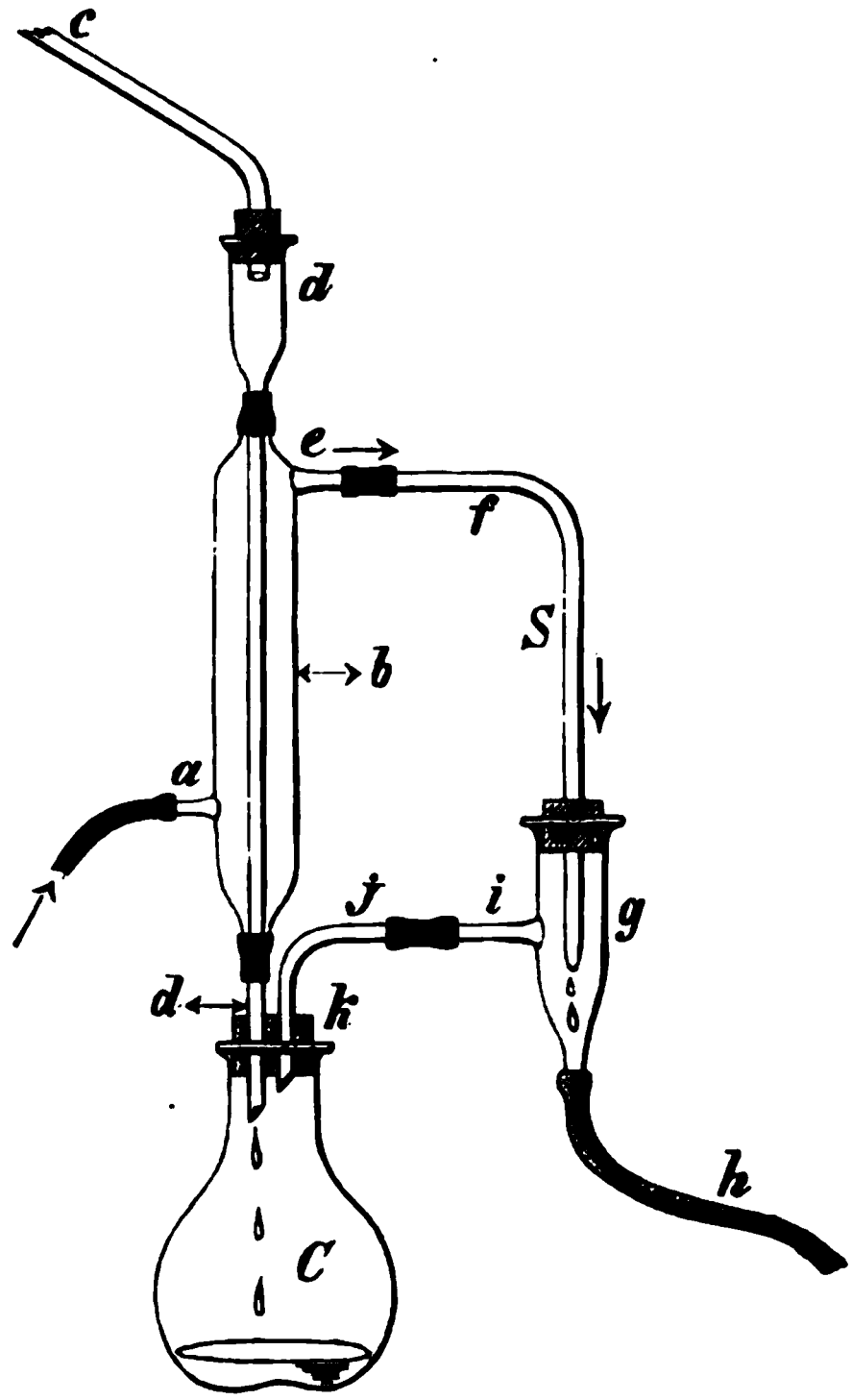
⅓ Nat.G

Die Wirkungsweise dieser Ergänzung wird durch eine kurze Beschreibung leicht verständlich werden.

Der in der Zeichnung nicht ersichtliche Kochkolben A, welcher die zu untersuchende Probe enthält, ist durch die Verbindungsröhre c, von der das eine Ende in der Zeichnung sichtbar ist, mit dem oberen Ende der Kühlröhre d des Liebig-schen Kühlers b verbunden. Dieser Kühler ist bei a mit der Wasserzuleitung in Verbindung, während das Kühlwasser bei e den Kühler verlässt und nicht wie gewöhnlich in die Abflussröhre der Wasserleitung eintritt, sondern in die rechtwinkelig gebogene Röhre f gelangt, welche einerseits durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit e, andererseits

mittels eines einfach durchbohrten Pfropfens mit dem Zweigrohr g dicht verbunden ist. Das untere verjüngte Ende des letzteren ist durch den Kautschukschlauch h mit der Abflussröhre der Wasserleitung verbunden, durch die das Kühlwasser in den Kanal gelangt. Der seitliche Ansatz i ist mittels eines Stückchens Kautschukschlauch mit der rechtwinkeligen Röhre j und durch diese und den doppelt durchbohrten Pfropfen k mit der Vorlage C des Destillierapparates dicht verbunden.

Fig. 36.



Die Wirkung dieser Anordnung besteht nun, wie leicht einzusehen, darin, dass die mit dem abtropfenden Destillat in die Vorlage C gelangenden übelriechenden Gase durch j und i in das Zweigrohr g übertreten, in welches gleichzeitig durch e und f das Abflusskühlwasser gelangt, welches sodann die übelriechenden Gase dem Kanal zuführt.

Ich benutze diese Anordnung bei der Mitscherlich-schen Phosphorprobe seit Jahren mit dem besten Erfolge und glaubte deshalb sie meinen Fachgenossen mitteilen zu sollen. Überflüssig ist es, zu bemerken, dass die beschriebene Anordnung sich nicht nur bei der Mitscherlich'chen Phosphorprobe, sondern bei jeder Destillation, bei der sich übelriechende Gase entwickeln, verwenden lässt.

Brünn, Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule.

Über die maſsanalytische Bestimmung des Bleis.

Von

H. Bollenbach.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster i. W.)

Zur maſsanalytischen Bestimmung des Bleis ist schon eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen worden. Ihre Ausführung ist aber fast durchweg wenig bequem und die Endreaktion nicht mit wünschenswerter Schärfe erkennbar. So versetzt Domonte[1]) die warme Bleilösung mit Kalilauge im Überschuss und lässt Natriumsulfid zufliessen, bis sich kein Niederschlag von Bleisulfid mehr bildet. Mohr[2]) titriert das Blei in neutraler Lösung mit Kaliumsulfat und erkennt das Ende der Reaktion durch Tüpfelproben auf Jodkaliumpapier am Ausbleiben der Bildung von Bleijodid. Gräger[3]) verwendet Kaliumferrocyanid und tüpfelt mit Ferrichlorid. Schwarz und Diehl[4]) fällen mit titrierter Kaliumchromatlösung das Blei in essigsaurer Lösung aus und erkennen das Ende der Operation an der gelbroten Farbe des überschüssigen Chromates. Schindler[5]) empfiehlt Ausfällen des Bleis mit Ammoniummolybdat, ebenfalls in essigsaurer Lösung, wobei Tüpfelproben mit Tannin, welches mit Ammoniummolybdat eine orangerote Färbung hervorruft, den Schluss anzeigen. Haswell[6]) oxydiert das Blei in schwach saurer, beziehungsweise alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat. Letzteres Verfahren ist der Mangantitration nach Volhard analog, doch sollen hier zwei Moleküle Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, abweichend von allen andern Fällen, fünf Atome Sauerstoff abgeben, nach folgender Gleichung:

$$5\,PbO + 2\,KMnO_4 + H_2O = 5\,PbO_2 + 2\,MnO + 2\,KOH.$$

Haswell gibt zur neutralen, heissen Bleilösung Zinkoxyd und dann Kaliumpermanganat, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch einen kleinen Permanganatüberschuss schwach violett gefärbt ist. Auch dieses Verfahren, welches auf den ersten Blick sehr einfach erscheint, konnte sich in der Praxis nicht einbürgern, und die

[1]) Schwarz, Maſsanalyse.
[2]) Mohr, Titriermethoden.
[3]) Journal f. prakt. Chem. **96**, 330 (1865).
[4]) Diese Zeitschrift **19**, 306 (1880).
[5]) Diese Zeitschrift **27**, 137 (1888).
[6]) Diese Zeitschrift **21**, 264 (1882).

meisten Lehrbücher (zum Beispiel Treadwell, Lunge) erwähnen es gar nicht. Es mag dies seinen Grund darin haben, dass einmal die Gegenwart von Chloriden und Sulfaten die Methode ungenau und direkt unbrauchbar gestaltet. Bleichlorid gibt, abgesehen von der Schwerlöslichkeit, in der heissen Lösung Veranlassung zur Chlorentwicklung, Bleisulfat wird durch Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Weiterhin setzt sich der Niederschlag sehr langsam ab, und Nebenprodukte, wie Bleiplumbat und Bleimanganit, scheinen den glatten Verlauf der Reaktion zu stören. Ausserdem bemerkt Haswell selbst, dass die letzten Anteile Blei, 1,3 *mg* im Kubikzentimeter, nicht mehr gefällt werden. Bei 100 *cc* Flüssigkeit würde sich demnach schon ein Fehlbetrag von 0,13 *g* einstellen. Da dies dem Verfasser selbst wohl etwas zu ungeheuerlich erscheint, empfiehlt er, nach dem Eintreten der Violettfärbung schwach alkalisch zu machen und bis zum Auftreten einer zweiten Rotfärbung weiter zu titrieren. Es tritt hier aber, wie ich gefunden habe, ein ganz anderer Reaktionsverlauf ein.

Mit Versuchen über Titrationen mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder neutraler Lösung beschäftigt, studierte ich auch, im Anschluss an das Haswell'sche Verfahren, das Verhalten von Kaliumpermanganat zu Natriumplumbitlösungen, in welche sich auch Bleichlorid und Bleisulfat leicht überführen lassen. Ich übersättigte zunächst eine heisse Bleilösung mit Natronlauge, so dass sich der Niederschlag von Bleihydroxyd wieder löste, und liess dann tropfenweise Kaliumpermanganatlösung unter Umschütteln zufliessen. Es zeigte sich nun, dass die Konzentration der Natronlauge von erheblichem Einfluss auf den Verlauf der Titration war. Wandte ich nur so viel Natronlauge an, als zur Lösung des Bleihydroxydes gerade erforderlich ist, so erreichte ich einen Punkt, bei dem ein oder zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung die über dem braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit violett färbten; für gleiche Bleimengen wurden stets gleiche Mengen Kaliumpermanganat verbraucht. Wurde aber zu viel Natriumhydroxyd zugegeben, so trat statt der violetten Permanganat- die grüne Manganatfarbe auf, und die Resultate schwankten ganz bedeutend. Aber auch im ersten Falle, wenn ein Überschuss von Natronlauge vermieden war, befriedigten mich die Resultate nicht vollständig. Wohl stimmten die Titrationen, so lange weniger als 0,5 *g* Bleinitrat angewandt wurden, überein, und für proportionale Mengen Bleilösung wurden entsprechende Mengen Permanganat verbraucht; wandte ich aber 0,5 – 1 *g* zu einem Versuche an, so

zeigte sich, dass mit zunehmendem Bleigehalt die Lösung weniger als die erwartete Menge Permanganat verbrauchte. Es musste sich also Bleioxyd der Oxydation entzogen haben. Und in der Tat bildet, wie weitere Versuche zeigten, das bei der Titration entstehende Mangansuperoxyd mit dem Bleioxyd ein Manganit. So wurde einer Natriumplumbitlösung durch Kochen mit überschüssigem, gefälltem Mangansuperoxyd das Blei infolge Manganitbildung vollständig entzogen. Im Filtrate konnte durch Schwefelwasserstoff und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Kaliumchromat kein Blei mehr nachgewiesen werden. Wurde zu einer bestimmten Menge Natriumplumbitlösung zuerst Mangansuperoxyd gegeben und dann mit Kaliumpermanganat titriert, so fielen die Resultate stets zu niedrig aus. Immerhin liess sich, da man zu Titrationen doch in den meisten Fällen weniger als 0,5 *g* Substanz verwendet, auf diese Weise ganz gut arbeiten, und ich erhielt mit Kaliumpermanganatlösungen, die gegen Bleinitrat eingestellt waren, auch in unbekannten Lösungen gute Resultate. Ich verliess aber diese Art zu arbeiten, da die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Natriumplumbitlösung infolge der Nebenreaktionen nicht nach einer einfachen Gleichung verlaufen konnte, und verfuhr nunmehr umgekehrt, indem ich in eine heisse alkalische Kaliumpermanganatlösung tropfenweise die Bleilösung zugab bis zur völligen Entfärbung. Die Titration verlief in diesem Falle wesentlich rascher, der Niederschlag bildete sich und setzte sich sofort ab, zumal wenn man der Permanganatlösung einige Gramme reines Baryumsulfat zusetzte. Eine Manganitbildung fand offenbar nicht statt, da die oben geschilderten Differenzen sich nicht mehr zeigten. Zur Oxydation derselben Menge Blei wurde ungefähr der zehnte Teil der Kaliumpermanganatlösung mehr verbraucht als nach dem ersten Verfahren. Es liess sich nun eine einfache Reaktionsgleichung aufstellen, die aber überraschender Weise weder der Haswell'schen noch der Gleichung:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 3\,Pb\,(O\,Na)_2 = 2\,Mn\,O_2 + 3\,Pb\,O_2 + K_2O + 3\,Na_2O,$$

die eher erwartet wurde, entsprach. Behandelte ich nämlich den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, so trat eine starke Violettfärbung durch Bildung von Übermangansäure auf. Ich nahm also an, dass sich durch Einwirkung des übermangansauren Kaliums auf die Natriumplumbitlösung Bleisuperoxyd gebildet habe, welches in bekannter Weise oxydierend auf Manganoxyde einwirkt. Es zeigte sich aber, dass die Bildung von Bleisuperoxyd

sekundär erfolgte. Es oxydierte nämlich ein Molekül Kaliumpermanganat drei Moleküle Bleioxyd, so dass sich die Reaktionsgleichung folgendermaßen gestalten dürfte:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 6\,Pb\,(O\,Na)_2 = 2\,Mn\,O_2 + 3\,Pb_2\,O_3 + K_2O + 6\,Na_2\,O.$$

Aus dem abfiltrierten, Mangansuperoxyd und Bleisesquioxyd enthaltenden Niederschlag konnte das Bleisesquioxyd, welches durch Salpetersäure in Bleisuperoxyd und Bleinitrat übergeführt wird, abgesondert werden. Hierüber gedenke ich an anderer Stelle ausführlicher zu berichten, zumal da das Bleisesquioxyd noch wenig studiert ist. Meine Methode ist anwendbar bei Gegenwart von Chloriden, Bromiden und Sulfaten. Jodide dürfen nicht zugegen sein, da sie durch Kaliumpermanganat in Jodate übergeführt werden, ebensowenig reduzierende Substanzen wie Sulfide, Sulfite, Nitrite, Arsenite, Azetate, Mercuro-, Stanno- und Wismutsalze. In der Praxis kann diesen Bedingungen leicht Rechnung getragen werden.

Titerstellung.

Zur Darstellung der Kaliumpermanganatlösung löst man zweckmäßig in der üblichen Weise 3,2 *g* zum Liter und stellt die Lösung am besten gegen reines Bleinitrat ein, da Einstellungen gegen saure Lösungen wie Ferroammoniumsulfat oder Oxalsäure etwas zu hohe Wirkungswerte ergeben. Das Bleinitrat ist chemisch rein im Handel und wird gewichtsanalytisch auf seine Reinheit geprüft. Eine $^n/_{10}$-Lösung des Salzes bereitet man sich durch Lösen von 16,5495 *g* zum Liter. Statt einer $^n/_{10}$-$Pb(NO_3)_2$-Lösung kann natürlich eben so gut eine andere Bleinitratlösung von genau bekanntem Gehalte benutzt werden.

20 *cc* der einzustellenden Permanganatlösung pipettiert man in einen Stehkolben von 400—500 *cc* Inhalt, gibt 300—400 *cc* heisses, destilliertes Wasser, zirka 5 *cc* $^2/_n$-NaOH und eventuell einige Gramme reines Baryumsulfat zu. Dann lässt man aus einer Bürette tropfenweise unter Umschütteln $^n/_{10}$-$Pb(NO_3)_2$-Lösung zufliessen, bis die Permanganatfarbe vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag ballt sich besonders gegen das Ende der Reaktion fest zusammen und setzt sich infolge seiner grossen Schwere sehr rasch ab. Bei genauen Arbeiten zieht man die geringe Menge Permanganat in Rechnung, welche von den 400 *cc* Wasser, dem Baryumsulfat und den 5 *cc* Natronlauge verbraucht und in einem blinden Versuche ermittelt werden. Je nach der Reinheit der angewandten Natronlauge müssen hier 0,1—0,4 *cc* in Abzug gebracht

werden. Der Berechnung legt man die Gleichung: $6\,Pb(NO_3)_2 + 2\,KMnO_4 + 12\,NaOH = 2\,MnO_2 + 3\,Pb_2O_3 + 2\,KOH + 12\,NaNO_3 + 5\,H_2O$ zu Grunde.

Ausführung der Titration.

Die zu untersuchende Bleilösung oder das in Lösung gebrachte Metall oder Salz versetzt man in einem 250 *cc*-Messkolben mit so viel Natronlauge, bis der zuerst entstandene Niederschlag von Bleihydroxyd sich wieder aufgelöst hat, füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf und schüttelt tüchtig um. 50 *cc* dieser Lösung lässt man dann langsam aus der Pipette in eine genau abgemessene Menge der gegen Bleinitrat eingestellten Kaliumpermanganatlösung, welche sich mit 300—400 *cc* heissem Wasser und 5 *cc* $^2/_n$-NaOH in einem 500 *cc*-Kolben befindet, unter kräftigem Schütteln einfliessen. Die Kaliumpermanganatlösung muss im Überschuss angewandt werden, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit also noch stark violett gefärbt sein. Den Überschuss an Kaliumpermanganat titriert man dann am bequemsten im nämlichen Kolben mit $^n/_{10}$-$Pb(NO_3)_2$-Lösung (oder einer anderen Bleilösung von genau bekanntem Gehalt), welche man aus einer Bürette in rasch aufeinander folgenden Tropfen so lange zugibt, bis die violette Farbe völlig verschwunden ist.

Statt die Resttitration mit Bleinitrat auszuführen, kann man auch die ganze Operation in einem geeichten 500 *cc*-Kolben vornehmen, nach dem Eintragen der Bleilösung abkühlen, mit destilliertem Wasser zur Marke auffüllen und absetzen lassen. Von der über dem Niederschlage stehenden, klaren oder durch Asbest filtrierten Flüssigkeit pipettiert man dann einen aliquoten Teil ab und bestimmt darin jodometrisch die unverbrauchte Menge Kaliumpermanganat.

Experimentelles.

Analyse des angewandten Bleinitrates.

2,2000 *g* chemisch reines Bleinitrat gaben vorsichtig erhitzt 1,4800 *g* PbO, entsprechend 2,1976 *g* $Pb(NO_3)_2 = 99{,}89\,\%$.

1. Versuchsreihe mit weniger genauen Resultaten.

12,7464 *g* $Pb(NO_3)_2$ wurden zum Liter gelöst, eine bestimmte Menge mit der Pipette entnommen, mit Natronlauge bis zur Auflösung des zuerst entstandenen Bleihydroxydes versetzt und dann mit zirka 300 *cc* heissen, destillierten Wassers verdünnt. Zu dieser Lösung liess

ich aus einer Bürette Permanganatlösung vom Gehalte $\frac{3{,}6365}{1000}$ (Oxalsäureeinstellung) unter stetigem Schütteln zufliessen. Es schied sich sofort ein Niederschlag ab, der sich gegen das Ende der Reaktion dichter zusammenballte und rasch absetzte. Schliesslich färbte sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit violett und behielt diese Farbe auch bei, wenn der Kolben dann noch einige Minuten auf ein siedendes Wasserbad gesetzt wurde. Auf Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Bleinitratlösung verschwand die Violettfärbung wieder. Wurde der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen, so konnte im Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Kaliumchromat kein Blei nachgewiesen werden.

Zur Oxydation von							
10 *cc*	Bleinitratlösung	waren	nötig	5,3 *cc*	Permanganatlösung.		
10 «	«	«	«	5,25 «	«		
20 «	«	«	«	10,1 «	«		
20 „	„	„	„	10,1 „	„		
40 „	„	„	„	20 „	„		
40 „	„	„	„	20 „	„		

Legt man den letzten Versuch der Berechnung zu Grunde, so oxydierten unter diesen Arbeitsbedingungen 1 Mol $KMnO_4$ 3,35 Mole $Pb(NO_3)_2$.

2. Versuchsreihe mit genauen Resultaten.

Bleinitratlösung und Kaliumpermanganatlösung waren dieselben wie in der ersten Reihe.

Eine bestimmte Menge Permanganat wurde in einen Kolben pipettiert, etwa 300 *cc* heisses destilliertes Wasser, 5 *cc* $^2/_n$-$NaOH$ und einige Gramme $BaSO_4$ zugegeben. Zu diesem Gemenge liess ich aus einer Bürette tropfenweise unter ständigem Schütteln die Bleinitratlösung einfliessen, bis die Permanganatfarbe über dem Niederschlage vollständig verschwunden war.

1 *cc*	Permanganatlösung	oxydierte	1,8 *cc*	Bleinitratlösung.			
5 „	„	„	8,95 „	„			
10 „	„	„	17,9 „	„			
15 „	„	„	26,9 „	„			
20 „	„	„	35,8 „	„			
20 „	„	„	35,8 „	„			

Die entfärbte Lösung wurde in allen Versuchen durch 1—2 Tropfen Permanganatlösung wieder violett, ein Zeichen, dass nicht übertitriert war.

Nach diesem Verfahren oxydiert, wenn man die letzten Versuche berechnet, 1 Mol $KMnO_4$ 2,999 Mole $Pb(NO_3)_2$.

Da nun 2 Moleküle Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 3 Atome Sauerstoff abgeben, dürfte die Reaktionsgleichung

$$2\,KMnO_4 + 6\,Pb(ONa)_2 = 2\,MnO_2 + 3\,Pb_2O_3 + K_2O + 6\,Na_2O$$

bewiesen sein.

Analysen.

Bleinitratlösung $= \frac{16{,}9365}{1000}$. Permanganatlösung $= \frac{3{,}5078}{1000}$.

Zur Entfärbung von 10 *cc* Permanganatlösung waren in mehreren Versuchen 13 *cc* Bleinitratlösung, entsprechend 0,2202 *g* $Pb(NO_3)_2$, erforderlich, zur Entfärbung von 20 *cc* Permanganatlösung 26 *cc* Bleinitratlösung. 10 *cc* Permanganatlösung wurden mit 300 *cc* heissem Wasser, 5 *cc* $^2/_n$-NaOH, einigen Grammen $BaSO_4$ in einen 500 *cc*-Kolben gebracht. Die zu bestimmende Menge Bleinitrat wurde in wenig Wasser gelöst, durch Natronlauge in Natriumplumbit übergeführt und, da ich hier nur mit kleinen Mengen arbeitete, vollständig zu dem Permanganat in den Kolben gegeben.

Die zur Resttitration verbrauchte Menge Bleinitrat von 0,2202 *g* $Pb(NO_3)_2$, welche den 10 *cc* Permanganatlösung entsprachen, subtrahiert, gibt den Wert der gesuchten Bleimenge.

Angew. $KMnO_4$ *cc*	Ber. resp. ges. $Pb(NO_3)_2$ *g*	Zur Resttitration verbr. $Pb(NO_3)_2$ *cc*	*g*	Gef. $Pb(NO_3)_2$ *g*	Gef. $Pb(NO_3)_2$ in Prozenten
10	0,0085	12,5	= 0,2117	0,0085	100
10	0,0252	11.5	= 0,1948	0,0254	100,8
10	0,0339	11	= 0,1863	0,0339	100
10	0,0375	10,8	= 0,1829	0,0373	99.5
10	0,0474	10.2	= 0,1727	0,0475	100,2
10	0,0559	9.7	= 0,1642	0,0560	100,2
10	0,0628	9,3	= 0,1575	0,0627	99.8
10	0,0846	8	= 0,1355	0,0847	100,1
10	0,1660	3,2	= 0,0542	0,1660	100
10	0,1881	1,9	= 0,0320	0,1882	100,05

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Filtration von Kolloiden ist Bechhold [1]) gelungen. Kolloidale Lösungen sind keine echten Lösungen sondern sehr fein verteilte Suspensionen; die Untersuchungen mit Siedentopf's und Zsigmondy's Ultramikroskop haben diese Annahme bestätigt. Bechhold sucht daher durch Filtration Kolloide von ihrem Lösungsmittel, sowie Kolloide verschiedener Teilchengrösse von einander, zu trennen. Geeignete Filter mit wechselnder Porenweite erhält er durch Dichten von Papierfiltern, Geweben und Drahtgeflechten mit Gallerten verschiedener Konzentration; in einem besonderen Apparat wird nach dem Entfernen der Luft Gallerte in das »Stützmaterial« eingepresst; das feuchte Filter wird in einen Filtrationsapparat eingespannt. Die Filtration geschieht unter geringem Druck; je nach der Filterstärke sind 0,2—4 Atmosphären erforderlich. Durch ein Drahtnetz wird das Filter gegen Zerreissen geschützt.

Anorganische Kolloide, wie Arsensulfid und Eisenoxyd, lassen sich so vom Lösungsmittel trennen. Eiweiss- und Hämoglobinlösungen können eingedickt werden, wobei ein eiweissfreies Filtrat erhalten wird; Globulinlösungen werden durch Abfiltrieren der lösenden Chlornatriumlösung ausgefällt; die Anwendung verschiedener Filter ermöglicht auch die Zerlegung der Albumosen des Peptons Witte in einzelne Albumosefraktionen, Gemische von Lysargin und Hämoglobin lassen sich so trennen.

Die Filtrationsmethode ist mannigfacher Anwendbarkeit fähig. So gibt sie Aufschlüsse über die Beziehungen von Kristalloiden zu Kolloiden in derselben Lösung. An Mischungen von Serumalbumin und Methylenblau zeigt Bechhold, dass genuines Eiweiss Methylenblau bindet; voraussichtlich handelt es sich hier um einen Absorptionsvorgang.

---

[1]) 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Stuttgart 1906; Chemiker-Zeitung **30**, 921; Eigenbericht des Vortragenden.

Auch über das Verhalten von Fermenten und Toxinen bei der Filtration berichtet Bechhold. Wegen ihrer grossen Neigung, sich mit bestimmten Filtermaterialien zu verbinden, sie zu färben, bezeichnet er sie als »ungefärbte Farbstoffe«.

Für die Bestimmung der Teilchengrösse von Kolloiden in Lösung ist die Methode sicher von Bedeutung; in vielen Fällen vermag sie die Dialyse zu ersetzen, bei der Lösung physiologisch-chemischer Fragen kann sie gute Dienste leisten [1]).

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Ein Apparat zum Nachweis von Methan und dergleichen Gasen in Bergwerken u. s. w. ist von J. Mc. Cutcheon [2]) konstruiert worden. Die Vorrichtung gründet sich auf das Gesetz von den Diffusionsgeschwindigkeiten, welche Gase von verschiedenem spezifischem Gewicht in bezug auf ein poröses Material zeigen. Auf den einen Schenkel eines ∪-förmigen Rohres ist ein grösserer Behälter aus porösem Material aufgesetzt. Das ∪-rohr selbst ist mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit teilweise gefüllt und hat in dem anderen Schenkel einen Schwimmer. Beim Hereindiffundieren spezifisch leichter Gase sinkt infolge der Drucksteigerung die Flüssigkeit in dem betreffenden Schenkel. Im anderen wird der Schwimmer gehoben und bringt einerseits durch Anschlag an eine Kontaktfeder eine elektrische Klingel zum Tönen, während er andererseits einen Zeiger bewegt, der die Menge des leichten Gases anzeigt. In den einen Schenkel des ∪-rohres ist nahe der Krümmung ein mit einem Hahn versehenes Rohr angeschmolzen. Dieses biegt nach kurzem, horizontalem Lauf im rechten Winkel nach oben um und endigt in einer gewissen Höhe in eine kugelförmige Erweiterung. Den Abschluss dieser bildet ein Gummiballon, an dessen freiem Ende ein Hahn angebracht

---

[1]) XIV. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Hamburg 1907; Chemiker-Zeitung **31**, 541; Eigenbericht des Vortragenden.

[2]) Chemiker-Zeitung **31**, R. 184. (Engl. Pat. 24900 vom 1. Dez. 1905.)

ist. Diese Vorrichtung gestattet es, den Stand der Flüssigkeit in dem U-rohr beliebig zu verändern, da man beim Zusammendrücken des Gummiballons aus der kugelförmigen Erweiterung Flüssigkeit einpressen oder in umgekehrter Weise solche heraussaugen kann. Der Apparat ist auf ein passendes Gestell montiert und natürlich für den Transport eingerichtet, zu welchem Zweck der aufgesetzte, poröse Helm abnehmbar befestigt ist.

Aräometer für feste Körper. Zur Bestimmung des Gehalts der Kartoffeln an Stärke, respektive Trockensubstanz hat von der Heide[1]) einen Apparat angegeben, bei dem man diese Werte direkt ablesen kann. Dieses Instrument, welches vom Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation, Berlin, in die Praxis eingeführt wird, soll auch den Ungeübten befähigen, die oben genannten Bestimmungen genau auszuführen. Es besteht aus einem Aräometer, an dessen aus Metall angefertigtem Senkkörper ein Drahtkorb angehängt ist. In diesen wird die zu untersuchende, abgewogene Probe Kartoffeln — 5 *kg* — gegeben, worauf man die ganze Vorrichtung in Wasser eintauchen lässt. Je höher nun der Stärke-, beziehungsweise Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln ist, desto tiefer wird das Aräometer einsinken. An seiner Spindel sind zwei Skalen angebracht, auf welcher die aus dem spezifischen Gewicht empirisch ermittelten Prozente an Stärke und Trockensubstanz aufgezeichnet sind. Um festzustellen, ob die Angaben des Instruments nicht infolge von Abnutzung unrichtig geworden sind, ist dem Apparat ein Kontrollgewicht beigegeben. Wenn dies in den Korb gelegt wird, so muss die Spindel in Wasser bis zu einer bestimmten Marke untertauchen. Der Verfasser hat weiterhin ein ganz analoges, völlig aus Glas gefertigtes Instrumentchen konstruiert, um die Trockensubstanz in trockner und feuchter Hefe zu bestimmen. Es lässt sich überhaupt zur Ermittelung des spezifischen Gewichts schwer löslicher Substanzen benutzen und empfiehlt sich besonders, wenn man ganze Reihen gleichartiger Substanzen zu untersuchen hat.

Eine leicht herstellbare Filtriervorrichtung für alkalische Lösungen, über welche R. Rinne[2]) berichtet, bezweckt, während der Filtrationsdauer jegliche Einwirkung der in der Luft enthaltenen Kohlensäure auf die alkalische Flüssigkeit zu verhindern. Der Apparat dürfte

---

[1]) Chemiker-Zeitung **31**, 398.

[2]) Chemiker-Zeitung **31**, 411.

demnach unter anderem in solchen Fällen Verwendung finden, in denen einen Niederschlag enthaltende alkalische Lösungen auf ihren Gehalt an freiem Alkali zu untersuchen sind, wie dies zum Beispiel bei der volumetrischen Bestimmung von Ätzalkalien neben kohlensauren Alkalien der Fall ist. — Eine Kochflasche, in welcher sich die zu filtrierende Flüssigkeit befindet, ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Die eine Öffnung trägt ein dicht unter dem Stopfen endigendes, mit Natronkalk gefülltes Rohr, an welches ein Gummigebläse angeschlossen wird; durch die zweite Durchbohrung geht eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre, welche ausserhalb desselben schräg abwärts gebogen ist. — Auf den zum Filtrieren dienenden Trichter, der mittels eines Kautschukstopfens auf einer Saugflasche sitzt, wird ein Pulvertrichter von passender Grösse mittels eines breiten Gummirings befestigt. Auf die weite Ablaufröhre desselben passt ein doppelt durchbohrter Stopfen, in den einerseits ein Natronkalkrohr und andererseits ein bis nahe an den Filterrand hinunter gehendes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingefügt ist. Dieses ist mit der gebogenen Röhre der Kochflasche durch einen mittels Quetschhahn verschliessbaren Gummischlauch verbunden. Nachdem die Saugflasche unter Einschaltung eines Natronkalkrohres mit einer Saugpumpe verbunden worden ist, entfernt man bei geschlossenem Quetschhahn die kohlensäurehaltige Luft aus dem Apparat, was nach etwa $^1/_4$ Stunde geschehen ist. Sodann wird der Quetschhahn geöffnet und der Inhalt des Kochkolbens durch das Gummigebläse auf das stets voll zu haltende Filter hinübergedrückt. Die nun erfolgende Filtration unterstützt man vorteilhaft durch schwaches Saugen. Nach beendeter Operation wird die Verbindung mit der Saugpumpe gelöst und in einem aliquoten Teil des Filtrats die betreffende Bestimmung ausgeführt. Will man das gesamte Filtrat zur Untersuchung benutzen, so muss man den Niederschlag auswaschen. Um dies unter Kohlensäureausschluss bewirken zu können, muss man durch eine dritte Bohrung des Stopfens einen mit destilliertem Wasser gefüllten, oben mit einem Natronkalkrohr verschlossenen Scheidetrichter auf die Kochflasche aufsetzen, welche die zu filtrierende Flüssigkeit enthält.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Über die Bestimmung, Nachweisung und Trennung von Antimon, Zinn und Arsen. Eine die beiden erstgenannten Körper betreffende Arbeit ist von F. Henz[1]) veröffentlicht worden, die schon zum Teil von G. Vortmann und A. Metzl[2]) in dieser Zeitschrift besprochen worden ist. Henz benutzte bei seinen Versuchen als Ausgangsmaterial die Metalle selbst, die reinen Präparate Kahlbaums, in welchen die nur in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen bestimmt wurden. Um grössere Mengen von reinem Antimon in Lösung zu bringen, übergiesst man das etwas zerkleinerte Metall mit Salzsäure, lässt bei aufgesetztem Kühlrohr in der Kälte Brom eintropfen und beendet die Reaktion durch Erwärmen. Weniger glatt löst sich das Antimon in Königswasser. Wenn man nicht schon zu Beginn genügend Salzsäure zufügt, scheiden sich leicht basische Salze ab, die sich weder in weiterer Salzsäure noch in Alkalisulfid lösen.

Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid ist von O. Petriccioli und M. Reuter[3]) sehr absprechend kritisiert worden. Henz fand jedoch, dass die Beanstandung der Methode durchaus ungerechtfertigt ist. Befolgt man die Vorschrift von Th. Paul[4]), so gibt allerdings Antimonpentasulfid bei der vorgeschriebenen Temperatur von 220—230° C. die zwei Atome Schwefel nur sehr langsam ab, und der Paul'sche Erhitzungsapparat ist auch nur unter ganz glücklichen Umständen geeignet, das Antimonsulfid vor Oxydation zu schützen. Wenn man jedoch den in einem Gooch'schen Tiegel gesammelten Niederschlag, in einem Glasrohr eingeschlossen, in einem von dem Verfasser konstruierten Apparat unter Durchleiten von Kohlensäure auf 300° C. erhitzt, geht das Pentasulfid sehr rasch und vollständig in Trisulfid über.

Bei der Abscheidung des Antimons als Sulfid leitet Henz in die saure, verdünnte, kalte Lösung Schwefelwasserstoff ein und erwärmt während des Einleitens langsam zum Sieden. Lösungen des Antimons in Alkalisulfid werden nach dem Verdünnen mit überschüssiger Salzsäure versetzt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **37**, 1.
2) Diese Zeitschrift **44**, 525 (1905).
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 1179.
4) Diese Zeitschrift **31**, 537 (1892).

erhitzt. Der Niederschlag wird in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt, den man vor dem Wägen mindestens eine Stunde im Kohlensäurestrom auf 300° erhitzt hat, und durch Dekantieren mit sehr verdünnter, heiss mit Schwefelwasserstoff behandelter Essigsäure ausgewaschen. Da die nassen Niederschläge bei starkem Erhitzen leicht spritzen, erhitzt man das mit dem Tiegel beschickte Erhitzungsrohr in dem Trockenschrank des Verfassers unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms zunächst zwei Stunden lang auf 100—130° C. Dann erhitzt man ohne Unterbrechung des Gasstroms noch 2 Stunden lang auf 280 bis 300° C. und erreicht bei nochmaligem Erhitzen meistens Gewichtskonstanz. Gute Resultate werden auch unter Benutzung von Filterröhren erreicht, in welchen das Antimonsulfid im Kohlensäurestrom über freier Flamme erhitzt wird. Werden mit Porzellanfilterplättchen von 22 *mm* Durchmesser hergestellte Rohre benutzt, so lassen sich nach diesem Verfahren noch 0,25 *g* Antimon verarbeiten.

Nach Vortmann und Metzl lässt sich die Bestimmung des Antimons als Trisulfid wesentlich abkürzen, wenn man bei der Fällung und dem Erhitzen des Antimonsulfids nach ihren Angaben verfährt.

A. Fischer[1]) erhielt nach der Methode von Henz zu niedrige Resultate. Beim Erhitzen auf 310° C. konnte eine vollständige Gewichtskonstanz nicht erreicht werden. In dem erhaltenen Trisulfid wurde das Antimon auf elektrolytischem Wege und der Schwefel jodometrisch nach Classen bestimmt. Die erzielten Resultate lehren, dass das erhaltene Antimontrisulfid der Formel nicht entspricht und im Antimon- und Schwefelgehalt um je 0,6 % von den berechneten Werten abweicht.

A. Gutbier und G. Brunner[2]) führten das in Asbestfilterröhren gesammelte Antimonsulfid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 160 bis 180° C. in schwarzes Trisulfid über und erhielten sehr gute Resultate. Eben so gute Ergebnisse lieferte die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd nach O. Brunck[3]).

J. A. Muller[4]) schlägt vor, das Antimontrisulfid in folgender Weise zu bestimmen: Die mit etwas Weinsteinsäure versetzte, salzsaure Antimonlösung wird in gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Antimonsulfid wird auf ein gewogenes Filter gebracht, zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, dann mit 95-prozentigem Alkohol, mit einem

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 363.
[2]) Zeitschrift f angew. Chemie **17**, 1137.
[3]) Diese Zeitschrift **34**, 171 (1895).
[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris **31**, 1300.

Gemisch gleicher Teile Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff und schliesslich mit Äther ausgewaschen. Der Niederschlag wird über konzentrierter Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet und gewogen. Das gleiche Verfahren benutzt Muller zur Bestimmung des Bleis als Sulfid.

Wie aus einer grösseren Arbeit von O. Klenker[1]) über Antimonpentasulfid hervorgeht, sind die aus Antimonsäurelösungen durch Schwefelwasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen erhaltenen Niederschläge ausnahmslos trisulfidhaltig, so dass die Existenz des reinen Antimonpentasulfids höchst unwahrscheinlich ist. Dasselbe ist daher ein für die quantitative Analyse gänzlich ungeeigneter Körper.

Die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd wird von Henz in folgender Weise ausgeführt. Das Antimonsulfid wird, wie üblich, im gewogenen Porzellantiegel zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter und zuletzt mit rauchender Salpetersäure oxydiert. Hierauf wird zur Trockne verdampft und die Hauptmenge der Säure im Tiegelluftbad entfernt. Man bedeckt nun mit einem Uhrglas und jagt so oft kleine Mengen von Ammonnitrat aus dem Tiegel heraus, bis sich darin keine grösseren Mengen roter Dämpfe mehr zeigen. Nach dem Wegsublimieren des Ammonsulfats gibt man eine gemessene Menge Quecksilberoxydpaste hinzu, trocknet ein und glüht den in eine ausgeschnittene Asbestplatte eingesetzten Tiegel auf dem Teclu-Brenner in einer gut ziehenden Kapelle. Die letzten Reste des Oxydationsmittels werden durch kurzes Erhitzen auf einem kräftigen Gasgebläse entfernt. Durch diese Behandlung gelingt es, die vorhandene Schwefelsäure vollständig zu entfernen und ein völlig weisses Oxyd zu erhalten. Die Methode liefert durchaus gute Resultate, steht aber nach Henz der Trisulfidmethode nach.

Nach A. Czerwek[2]) hat sich die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd auch ohne Beachtung der von Henz angegebenen Vorsichtsmafsregeln als beste und zuverlässigste Methode erwiesen.

H. Baubigny[3]) hat gezeigt, dass Antimonsäure bei 800° C. ziemlich rasch in Tetroxyd übergeht, und dass so ein Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten wird. Oberhalb dieser Temperatur, vielleicht schon bei dem Schmelzpunkt des Silbers, sicher etwas unter dem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 353.
[2]) Diese Zeitschrift **45**, 505 (1906).
[3]) Comptes rendus **124**, 499 und 560.

Schmelzpunkt des Goldes, zerfällt das Tetroxyd in flüchtiges Antimonoxyd und Sauerstoff.

Vortmann und Metzl haben die Überführung des Antimonsulfids in Pentoxyd durch Glühen mit Eisenoxydnitrat empfohlen.

Das Antimon lässt sich auf elektrolytischem Wege aus Alkalisulfidlösungen vollständig ausfällen, wenn man die Bildung der störenden Polysulfide durch Anwendung von Natriumsulfit oder Cyankalium hindert. Nach Henz erhält man sehr konstante Zahlen, die jedoch immer beträchtlich zu hoch sind. Die Ursache des Fehlers konnte von Henz nicht festgestellt werden.

Die lösende Wirkung der Polysulfide auf das ausgeschiedene Metall hatten H. Ost und W. Klapproth[1]) durch Anwendung eines Diaphragmas zu hindern gesucht, ein Vorschlag, der keinen Anklang gefunden hat. A. Hollard[2]) hat die Verwendung von Cyankalium zur Reduktion der Polysulfide empfohlen, ein Verfahren, dessen Brauchbarkeit von A. Fischer[3]) bestätigt worden ist. Die günstigen Resultate Fischer's hält Henz insofern für fehlerhaft, als ersterer von elektrolytisch abgeschiedenem Antimon ausgegangen ist, das nicht als rein betrachtet werden darf.

A. Fischer[4]) berichtet in einer weiteren Mitteilung eingehend über die Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn durch Elektrolyse ihrer Sulfosalzlösungen. 0,2—0,35 *g* elektrolytisch gefälltes Antimon wurde in polysulfidhaltigem Natriumsulfid gelöst, die Lösung wurde auf 60—70° C. erwärmt, tropfenweise mit Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung versetzt und bei 60—70° C., 1—2 Ampère und 1,5 bis 1,7 Volt elektrolysiert. Die Elektrolyse war nach 2 Stunden beendet und führte zu guten Ergebnissen, obwohl das eingewogene Antimon und das bei der Bestimmung erhaltene unter ganz verschiedenen Bedingungen gefällt wurde. Die Verwendung von Natriumsulfid verdient den Vorzug vor Natriumsulfhydrat, da letzteres zu niedrige Zahlen ergibt. Der Verfasser beschreibt die Darstellung des Natriummonosulfids und das Verhalten seiner Lösung beim Verdünnen und Erwärmen. Bei Anwendung von Cyankalium wird an der Anode leicht etwas Platin gelöst, ohne jedoch an der Kathode wieder abgeschieden zu werden. Die Auf-

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **14**, 817.
[2]) Diese Zeitschrift **45**, 452 (1906).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 2348.
[4]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 363.

lösung des Platins erfolgt nur bei höherer Temperatur und tritt bei einer polierten Platiniridiumanode überhaupt nicht ein.

Im Gegensatz zu den Angaben Fischer's bestätigt J. M. M. Dormaar[1]) die Richtigkeit der Versuche von Henz. Wie dieser ging auch Dormaar von dem »Antimon Kahlbaum« aus. 0,42 *g* des fein gepulverten Metalls wurden in einer warmen, konzentrierten Lösung von Natriumsulfid gelöst, die Lösung wurde mittels Cyankaliums entfärbt und nach dem Abfiltrieren der äusserst geringen Verunreinigungen in einer mattierten Platinschale der Elektrolyse unterworfen. Bei einer Temperatur von 60° C. und einer Stromdichte von anfangs 0,002 Ampère-*qcm*, die nach einer Viertelstunde allmählich auf 0,006 Ampère-*qcm* gesteigert wurde, wurden schöne, hellgraue, sehr fest haftende Metallniederschläge erhalten und innerhalb 3 Stunden eine vollständige Abscheidung des Antimons erreicht. Die Schale wurde ohne Stromunterbrechung mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther nachgespült, bei 70° C. getrocknet und gewogen. Dormaar fand hierbei um 2—3 % zu hohe Resultate und stellte in Übereinstimmung mit Henz fest, dass der gefundene Antimongehalt mit der Antimonmenge und der Stromstärke steigt. Von dem Verfasser wurde nachgewiesen, dass die zu hohen Resultate zum grössten Teil dadurch bedingt sind, dass das abgeschiedene Metall sauerstoffhaltig ist. Beim Erhitzen des abgeschiedenen Metalls im Wasserstoffstrom trat eine Bildung von Wasser ein, das in vorgelegten Trockenapparaten aufgefangen und bestimmt wurde. Auch nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom ergibt sich noch ein etwas zu hoher Antimongehalt; dieser bleibende Überschuss beträgt etwa den vierten Teil des ursprünglich gefundenen. Er ist der Gegenwart von Schwefelverbindungen zuzuschreiben und entsteht durch Einschlüsse der elektrolysierten Flüssigkeit. Die Oxydation, die bei der elektrolytischen Bestimmung des Antimons den Hauptfehler herbeiführt, findet nicht durch atmosphärische Einflüsse statt, sondern scheint mit dem elektrolytischen Vorgang selbst untrennbar verbunden zu sein.

J. Langness und E. F. Smith[2]) erzielten bei folgender Arbeitsweise eine schnelle und vollständige Fällung des Antimons. Die Antimonlösung, die in 10 *cc* etwa 0,24 *g* Antimon in drei- oder fünfwertiger Form enthielt, wurde mit 15 *cc* Natriumsulfidlösung von 1,18 spezi-

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **53**, 349.

[2]) Journ. American Chem. Soc. **27**, 1524.

fischem Gewicht, mit 3 *g* Cyankalium und mit 1 *cc* 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach dem Verdünnen auf 70 *cc* wurde die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt und mit einem Strom von 6,5 Ampère bei 3,5 Volt unter Anwendung einer rotierenden Anode elektrolysiert. Die Abscheidung des Antimons war nach 15 Minuten beendet. Bei Verwendung gerauhter Platinschalen als Kathode liessen sich sogar grössere Mengen, bis zu 1 *g* Antimon, innerhalb 20—25 Minuten in dichter Form abscheiden. Die Methode wurde von den Verfassern bei der Analyse des Minerals Stibnit benutzt. 0,5 *g* des fein gepulverten Minerals wurden hierbei durch Digerieren mit 20 *cc* obiger Natriumsulfidlösung zersetzt und das Filtrat in vorstehender Weise elektrolysiert.

H. D. Law und F. M. Perkin[1]) versetzen die auf 100 *cc* verdünnte Antimonlösung mit 5—7 *g* Ammoniumtartrat und elektrolysieren mit einem Strom von 0,2—1 Ampère pro *qdm* bei einer Spannung von etwa 3 Volt. Das bei 60—80° C. sich abscheidende Antimon haftet sehr fest an der Kathode, während es aus kalter Lösung leicht kristallinisch fällt. Das Antimon zeigt eine schönere Farbe, wenn die Lösung mit etwa 1 *g* Weinsteinsäure versetzt wird.

Das Zinn kann nach Classen elektrolytisch aus Schwefelammon- oder Ammonoxalatlösung abgeschieden werden. Beide Verfahren sind vielfach bearbeitet und modifiziert worden. M. Heidenreich[2]) fällt das Zinn in einer verkupferten Classen'schen Schale, indem er die zu untersuchende Lösung mit 4 *g* Ammoniumoxalat und 9—10 *g* Oxalsäure versetzt und nach dem Verdünnen auf 150 *cc* bei 60—65° C. mit einem Strom von 1—1,5 Ampère elektrolysiert. Bei 0,3 *g* Zinn erfordert die Elektrolyse 4—4½ Stunden. Das abgeschiedene Zinn wird ohne Stromunterbrechung mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 80—90° C. getrocknet.

Um eine Zinnsulfosalzlösung in eine Oxalatlösung überzuführen, vertreibt Classen den grössten Teil des Schwefelwasserstoffs durch Zersetzen mit Schwefelsäure, erwärmt die noch alkalische Flüssigkeit mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd und wandelt die sich abscheidende Zinnsäure in das Oxalat um.

---

[1]) Trans. Faraday Soc. 1905. **1**, 162; Journ. of the chemical society **88**, 2, 767.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 1586.

Nach Henz, der auch die Abscheidung des Zinns aus einer Ammonoxalat enthaltenden Lösung empfiehlt, säuert man die Zinnsulfosalzlösung mit verdünnter Essigsäure an. Man löst dann gleiche Gewichte Oxalsäure und primäres Ammonoxalat in heissem Wasser, so dass die Summe der Oxalate auf je 0,1 *g* Zinn mehr wie 3,5 *g* beträgt, und giesst die siedende Lösung zum Sulfid. Die sich ergebende Lösung, die nur eine Trübung von Schwefelmilch zeigt, wird bei 60—80° C. einem Strom von 0,2—0,3 Ampère, entsprechend 2—3 Volt, ausgesetzt. Nach 6 Stunden, wenn die Hauptmenge des Metalls ausgeschieden ist, gibt man 8 *cc* Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und wechselt nach weiteren 18 Stunden die Schale, um sich von der beendeten Ausfällung zu überzeugen. Die Methode liefert vorzügliche Zahlen. Es ist jedoch zu beachten, dass bei kleinen Zinnmengen die Stromstärke 0,2 Ampère pro *qdm* nicht übersteigt, und dass das verdampfte Wasser während der Elektrolyse ersetzt wird, damit das Zinn immer mit Flüssigkeit bedeckt bleibt. Werden diese Vorsichtsmafsregeln ausser acht gelassen, so können die Resultate infolge Abscheidung kohliger Substanzen zu hoch ausfallen.

Bei der Abscheidung des Zinns aus Schwefelammonlösung löst Classen das Zinnsulfid in einer gerade hinreichenden Menge ammoniakfreiem Schwefelammonium, verdünnt auf 150 *cc* und elektrolysiert bei 50—60° C. mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1—2$ Ampère bei einer Elektrodenspannung von 3,5—4 Volt. Unter diesen Verhältnissen werden 0,3—0,4 *g* Zinn in einer Stunde gefällt.

Die Abscheidung des Zinns aus Schwefelammonium enthaltender Lösung wird von Henz verworfen, da das Metall sehr schwammig ausfällt und die Resultate zu hoch sind. Auch Ost und Klapproth hatten gefunden, dass die Resultate nach diesem Verfahren zu hoch ausfallen. Dieselben führen dies darauf zurück, dass bei der Elektrolyse infolge heftiger, periodischer Stromschwankungen eine erhebliche Auflösung der Platinanode stattfindet und ein Teil des gelösten Platins mit dem Zinn gemeinsam niedergeschlagen wird. Die Verfasser haben ferner beobachtet, dass das Zinn sulfürhaltig ist, und daher eine Nachelektrolyse mit Ammonsulfat nötig wird.

Nach Fischer erhält man stets Niederschläge von normalem Gewicht, wenn man als Kathode eine verkupferte und darüber schwach verzinnte Platinschale benutzt, mit einem Strom von mindestens 2 Volt elektrolysiert und die sich bildenden Polysulfide mit Natriumsulfit redu-

ziert. Von letzterem gibt man 20—30 *cc* einer frisch bereiteten, etwa 40-prozentigen Lösung während der ersten Stunde hinzu, um den Elektrolyten dauernd farblos zu halten. Als Elektrolyt eignet sich am besten ein Gemisch von 8 *cc* Ammoniak und 8 *cc* Ammoniumhydrosulfid auf 150 *cc* Wasser; grössere Mengen Schwefelammonium begünstigen die Schwammbildung. Unter Beachtung dieser Bedingungen wurde eine Reihe günstiger Versuche ausgeführt. Die Lösung des Ammoniumsulfosalzes (0,1—0,35 *g* Zinn) wurde hierbei unter Erwärmen auf 50—60° C. bei Anwendung eines Stroms von 1—1,3 Ampère und 2—3,7 Volt innerhalb $3^1/_2$ Stunden gefällt. Es empfiehlt sich die Verwendung einer Platiniridiumanode.

Die Trennung von Antimon und Zinn gelingt aus Schwefelnatriumlösung bei Zusatz von Cyankalium sowohl für 3-wertiges wie 5-wertiges Antimon. Die Cyankaliummenge soll je nach der Dauer und der Stromstärke 5—15 *cc* einer 30-prozentigen Lösung betragen. Die zu elektrolysierende Lösung muss mit Natriumsulfid bei 30° C. gesättigt sein und 2—4 *g* freies Natronhydrat enthalten. Die Temperatur darf 30° C., die Spannung 1,1 Volt nicht überschreiten. Ohne Cyankaliumzusatz lässt sich nur 3-wertiges Antimon in exakter Weise elektrolytisch von Zinn trennen. Der Elektrolyt muss dann mit Schwefelnatrium bei 50° C. gesättigt sein und die Spannung darf 0.9 Volt nicht überschreiten. Natriumsulfhydrat ist zur Trennung nicht geeignet, da die Potentiale von Antimon und Zinn gegen diese Lösung sich nur wenig unterscheiden. Der von Classen vorgeschlagene Zusatz von Natronhydrat ist unbedingt erforderlich und bezweckt, die Hydrolyse des nicht hydratisierten Natriumsulfids auf ein Minimum herabzusetzen. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Trennung bei Antimonmengen von 0,2—0,3 *g* innerhalb 7 Stunden beendet.

Die Bestimmung des Zinns in der vom Antimon befreiten Flüssigkeit erfolgt nach der von Classen angegebenen Methode, nachdem man zuvor das vorhandene Rhodankalium und Cyankalium zersetzt hat. Zu diesem Zwecke erwärmt man die Flüssigkeit auf 70—80° C. und setzt unter Umrühren 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spezifischem Gewicht hinzu. Nach etwa 10 Minuten versetzt man mit etwa 30 *g* reinstem Ammoniumsulfat und erwärmt, erst gelinde, dann stärker, eine Viertelstunde lang auf dem Drahtnetz. Alsdann gibt man noch vorsichtig verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu und setzt das Erwärmen noch kurze Zeit fort, um die Cyan-

wasserstoffsäure vollständig auszutreiben. Hierauf versetzt man mit 15 *cc* Schwefelammonium auf je 150 *cc* Volumen und schlägt das Zinn, wie oben angegeben, nieder.

F. Beilstein und O. v. Blaese[1]) scheiden das Antimon als Natriumantimoniat ab, indem sie das Antimonsulfid durch Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd in Lösung bringen und nach dem Erkalten $^1/_3$ Volumen Alkohol zugeben. Nach 36 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit 25-prozentigem Alkohol, der im Liter 7 *g* Natriumazetat und 7 *cc* Eisessig enthält, ausgewaschen und die Waschflüssigkeit mit 50-prozentigem Alkohol verdrängt. Der Niederschlag kann im Platintiegel geglüht und gewogen werden, nachdem man ihn vom Filter getrennt und letzteres auf dem Deckel verbrannt hat. Durch sich ausgleichende Fehler werden befriedigende Resultate erhalten.

Auch W. Hampe[2]) hat bei der Trennung von Antimon und Zinn die Umwandlung des ersteren in unlösliches Natriumantimoniat, anstatt durch Schmelzen mit Natronhydrat und Natriumnitrat nach Rose, durch Behandlung der Sulfosalzlösung mit Natriumsuperoxyd bewirkt.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Antimonmengen hat A. van Bylert[3]) das Marsh'sche Verfahren derart modifiziert, dass eine nahezu vollständige Überführung des Antimons in Antimonwasserstoff erzielt wird.

G. Denigès[4]) hat Spuren von Antimon neben grossen Mengen von Arsen unter Benutzung der folgenden Reaktionen nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Taucht man in eine salzsaure Antimonlösung (1 Teil Salzsäure von 1,18 spezifischem Gewicht und 3 Teile Wasser), die sich in einer Platinschale befindet, einen zugespitzten Zinnstreifen, so dass dieser das Platin berührt. so bildet sich fast sofort ein brauner Fleck von ausgeschiedenem Antimon, wenn dessen Menge nicht weniger als 1 *mg* pro 1 *cc* der Lösung beträgt. Bei kleineren Mengen von Antimon hängt die Intensität des Flecks bei gleicher Zeitdauer von der vorhandenen Antimonmenge ab. Eine Lösung, welche 0,002 *mg* Antimon in $^1/_{20}$ *cc* enthält, liefert nach $^1/_2$ Stunde noch einen bemerkbaren Fleck. Wird die Dauer der Reaktion auf eine Stunde verlängert, so gibt sich sogar noch 0,001 *mg* zu erkennen.

---

[1]) Bull. de l'Acad. de St. Petersbourg (N. S.) **1**, 209.
[2]) Chemiker-Zeitung **18**, 1900.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2968.
[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris **25**, 995.

Eine salzsaure Arsenlösung gibt unter gleichen Bedingungen keine Abscheidung, wenn die Menge des Arsens 5 *mg* pro 1 *cc* nicht überschreitet, und die Berührung nicht länger als $^1/_2$ Stunde dauert. Es ist also möglich, nach diesem Verfahren 0,002 *mg* Antimon neben der 125-fachen Menge von Arsen nachzuweisen. Man löst die zu prüfende Substanz in sehr wenig Salpetersäure, verdampft in einer kleinen Platinschale zur Trockne, nimmt mit so viel von obiger Salzsäure auf, dass im Kubikzentimeter nicht mehr als 5 *mg* Arsen vorhanden sind, und verfährt in vorstehender Weise. Nach Beendigung der Reaktion wäscht man die Schale mit Wasser, Alkohol und Äther und lässt abdunsten. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man die erhaltene Reaktion mit einer Reihe salzsaurer Antimonlösungen, die in $^1/_{10}$ *cc* 0,002 bis 0,020 *mg* Antimon enthalten und in gleicher Weise behandelt werden.

Ein zweites Verfahren von Denigès gründet sich auf das Verhalten von Antimonlösungen zu Cäsiumsalzen bei Gegenwart von Jodkalium. Zur Herstellung der erforderlichen Lösung werden 1 *g* Jodkalium und 3 *g* Cäsiumchlorid in 10 *cc* Wasser unter Zufügen von einem Tropfen verdünntem Ammoniak gelöst. Gibt man zu einem Tropfen einer Lösung von Antimon in Salzsäure (1 : 4) oder Schwefelsäure (1 : 10) einen Tropfen dieser Lösung, so bildet sich je nach der Menge des vorhandenen Antimons sofort oder nach 1—2 Minuten ein roter Niederschlag von Antimoncäsiumjodid. Sehr kleine Mengen lassen sich bei mikroskopischer Prüfung erkennen und zeigen sehr schöne hexagonale, gelbe oder granatrote Kristalle, die bei Abwesenheit von Wismut für Antimon charakteristisch sind. Mittels dieser Reaktion lässt sich 0,0001 *mg* Antimon in $^1/_{100}$ *cc* einer schwefelsauren Lösung erkennen. Bei Gegenwart von Arsen gelingt noch der Nachweis von 0,001 *mg* Antimon neben der 500-fachen Menge Arsen, wenn die Menge des letzteren 5 *mg* pro $^1/_{10}$ *cc* nicht überschreitet. Bewirkt das vorhandene Arsen eine Gelbfärbung durch frei werdendes Jod, so kann dasselbe nach 1—2 Minuten durch einen Tropfen wässriger schwefliger Säure weggenommen werden.

Die Abscheidung des Zinns als Sulfid und die Überführung des letzteren in Oxyd verdient nach Henz schon wegen der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlags keine Empfehlung, hauptsächlich aber deswegen nicht, weil das Sulfid hartnäckig fremde Stoffe, besonders Alkalisalze, zurückhält. Vorzuziehen ist die Abscheidung des Zinns durch Hydrolyse aus der völlig neutralen Lösung der Salze, obwohl

auch hier bei Gegenwart vieler Salze der fixen Alkalien die Resultate leicht etwas zu hoch ausfallen. Am meisten empfiehlt Henz die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus einer Ammonoxalat enthaltenden Lösung, wie bereits oben angegeben.

Nach C. J. Brooks[1]) findet bei der Überführung von Zinnsulfür oder Zinnsulfid in Zinnoxyd durch Glühen bei Luftzutritt eine Verflüchtigung von etwa 5,5 % des Zinnoxyds statt. Er löst daher das ausgewaschene Zinnsulfid in Schwefelammonium, verdampft die Lösung in einer gewogenen Schale auf ein kleines Volumen, oxydiert mit Salpetersäure und bringt zur Trockne. Der Rückstand wird geglüht und als Zinnoxyd gewogen.

Zum Nachweis des Zinns ist von O. Schmatolla[2]) eine Flammenreaktion empfohlen worden. Taucht man einen Porzellan- oder Glasstab oder noch besser einen engen, mit Wasser gefüllten Reagierzylinder in eine stark salzsaure Zinnlösung und bringt diesen in eine nicht leuchtende Gasflamme, so beobachtet man eine intensive, blauweisse Färbung. Den gleichen Erfolg erzielt man mit dem heiss bereiteten salzsauren Auszug von unlöslichen, zinnhaltigen Rückständen. Es lassen sich auf diese Weise die kleinsten Mengen Zinn in stark salzsaurer Lösung nachweisen. Arsen vermag die Reaktion abzuschwächen und ganz aufzuheben, wenn es in mehr als äquivalenter Menge vorhanden ist. Antimon ist ohne Einfluss. Ein Platin- oder anderer Metalldraht ist zur Ausführung der Reaktion nicht geeignet.

Nach J. P. Longstaff[3]) hat sich Ammoniummolybdat als empfindliches Reagens auf Zinn, beziehungsweise Zinnchlorür erwiesen.

Um sehr kleine Mengen von Zinn nachzuweisen, benutzt Noaillon[4]) das folgende Verfahren. Die salzsaure Lösung der Metalle wird mit Wasser und Zink versetzt, die sich abscheidenden Metalle werden abfiltriert, ausgewaschen und mit Schwefelsäure und etwas Zink gekocht, bis die Gasentwicklung aufhört. In der erhaltenen Lösung gibt sich nun das Zinn mit Quecksilberchlorid zu erkennen. Bei 1 *mg* Zinn in 50 *cc* Flüssigkeit ist die Reaktion noch sehr deutlich.

Die Trennung des Antimons vom Zinn nach F. W. Clarke, die auf der Löslichkeit des Zinnsulfids in Oxalsäure beruht, ist von

---

[1]) Chem. News **73**, 218.
[2]) Chemiker-Zeitung **25**, 468.
[3]) Chem. News **79**. 282 und The Journ. of the Americ. chem. soc. **22**, 450.
[4]) Chemiker-Zeitung **23**. 909.

E. Lesser[1]) und später von Ch. Ratner[2]) und von A. Rössing[3]) bearbeitet worden. Henz konnte nach keiner der gegebenen Vorschriften eine vollständige Trennung beider Metalle erreichen, immer blieben auch bei wiederholter Fällung nicht unerhebliche Mengen von Zinn bei dem Antimonsulfid zurück. Der Verfasser schlägt daher die folgende Änderung des Verfahrens vor, welche eine vollkommene Trennung der Metalle in einer Operation ermöglicht: Man versetzt die Natrium- oder Kaliumsulfosalzlösung, die nicht über 0,3 *g* des Metallgemisches enthält, in einem Becherglas von 500 *cc* Inhalt aus Schottschem Glase mit einer Lösung von 6 *g* reinstem Kali ($^1/_3$ der Summe der Gewichte von Weinsäure und Oxalsäure) und 3 *g* Weinsäure (10-faches Maximalgewicht der beiden Metalle). Nun fügt man doppelt so viel 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, als zur völligen Entfärbung der Lösung nötig ist. Nachdem man einige Minuten zum Sieden erhitzt und wieder etwas abgekühlt hat, gibt man vorsichtig bei aufgelegtem Uhrglas eine heisse Lösung von 15 *g* reiner Oxalsäure (5 *g* pro 0,1 *g* Metallgemisch) hinzu. Zur völligen Zerstörung des Peroxyds lässt man 10 Minuten kräftig sieden und leitet dann in die siedende Flüssigkeit, deren Volum 80—100 *cc* beträgt, einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Nach 5—10 Minuten beginnt die Fällung des Antimons. Von diesem Punkte ab gerechnet, verdünnt man nach einer Viertelstunde mit siedend heissem Wasser auf 250 *cc*. Nach einer weiteren Viertelstunde entfernt man die Flamme, unterbricht 10 Minuten später den Gasstrom und filtriert durch einen Gooch'schen Tiegel. Man dekantiert zweimal mit 1-prozentiger Oxalsäurelösung, zweimal mit sehr verdünnter Essigsäure und bringt mit letzterer den Niederschlag in den Tiegel. Beide Waschflüssigkeiten sind siedend heiss und mit Schwefelwasserstoff gesättigt anzuwenden. Das Antimonsulfid wird im Kohlensäurestrom bis zu konstantem Gewicht erhitzt und das Zinn in dem eingedampften Filtrate durch Elektrolyse bestimmt.

Die Abscheidung des Zinns im Filtrate durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung, wie dies Clarke, Lesser und Rössing vorgeschlagen haben, ist wegen der vielen Oxalsäure nicht anzuraten. Auch die Zerstörung der Oxalsäure durch Oxydation mit Permanganat oder in ammoniakalischer Lösung mit Persulfat ist nicht

1) Diese Zeitschrift **27**, 218 (1888).
2) Chemiker-Zeitung **26**, 873.
3) Diese Zeitschrift **41**, 1 (1902).

zu empfehlen, weil sich dabei sehr konzentrierte Salzlösungen ergeben, aus welchen unreine und schlecht filtrierende Zinnsäure abgeschieden wird. Ebenso verwirft Henz den Vorschlag von Ratner, nach welchem das Zinn auf massivem Zink niedergeschlagen, das ausgeschiedene Zinn samt dem Zinkrest in Salpetersäure gelöst und die Zinnsäure abfiltriert wird.

Vortmann und Metzl scheiden Antimon und Zinn durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Die Unlöslichkeit des Zinnphosphats und die Löslichkeit des Antimonphosphats, die A. Czerwek zur quantitativen Trennung von Antimon und Zinn verwertet hat, ist von G. Bornemann[1]) zur qualitativen Trennung beider Metalle benutzt worden. Man versetzt die Lösung, welche das Zinn als Chlorid enthalten mufs, mit einem Tropfen Phenolphtaleïn- oder Lackmuslösung und gibt so viel Natronlauge zu, dass beim Erwärmen eine klare Lösung erhalten wird. Hierauf versetzt man mit überschüssiger Natriumphosphatlösung, säuert schwach mit Salpetersäure an und erhitzt zum Kochen, wobei vorhandenes Zinn als Phosphat gefällt wird.

Zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn reduzieren W. R. Lang, C. M. Carson und J. C. Mackintosh[2]) die zu untersuchende Lösung mit schwefliger Säure und fällen die heisse, nicht zu stark saure Lösung mit Schwefelwasserstoff. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit 15 *cc* konzentrierter Salpetersäure zur Trockne verdampft, die Arsensäure durch Digerieren mit 100 *cc* Wasser gelöst und im Filtrate als Magnesiumpyroarseniat bestimmt Der Rückstand wird eine Stunde mit einer konzentrierten Lösung von Weinsteinsäure digeriert und der ungelöst bleibende Anteil als Zinnoxyd gewogen. Aus der weinsteinsauren Lösung wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfid in das Tetroxyd übergeführt.

W. R. Lang und C. M. Carson[3]) empfehlen zur Trennung des Arsensulfids von Antimon- und Zinnsulfid die gemischten Sulfide mit starker Salzsäure zu behandeln, die nicht mehr als ein Drittel ihres Volumens Wasser enthält und vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Das Arsensulfid bleibt hierbei frei von Antimon und Zinn zurück und wird mit Salzsäure von 1,16 spezifischem Gewicht, in welche man Schwefelwasserstoff eingeleitet hat, ausgewaschen.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 635.
2) Journ. of the soc. of chem. industry **21**, 748.
3) Journ. of the soc. of chem. industry **21**, 1018.

Zur qualitativen Trennung von Arsen, Antimon und Zinn führt J. Walker[1]) die Natriumthiosalze der Metalle durch Kochen mit Natriumsuperoxyd in Natriumarseniat, -antimoniat und -stannat über. Etwaiges Quecksilber, das sich von den Metallen der Kupfergruppe beim Erwärmen mit Natronlauge gelöst haben kann, wird hierbei als Sulfid wieder gefällt. Aus der erhaltenen Lösung wird das Zinn durch Kochen mit überschüssigem Chlorammonium als Hydroxyd gefällt und das Antimon im Filtrate nach Zusatz von überschüssiger Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte vom Arsen getrennt.

Die Fortsetzung dieses Berichtes folgt im nächsten Hefte.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die Temperaturkorrektur beim Zeiss'schen Butterrefraktometer bespricht H. Droop-Richmond[2]). Tolman und Munson[3]) hatten als den richtigsten Weg bezeichnet, aus der Refraktometerzahl den Brechungsindex zu berechnen, denselben für je 1° C. um 0,000365 zu korrigieren und alsdann die Refraktometerzahl zurück zu berechnen. Richmond weist darauf hin, dass Tolman's und Munson's eigene Beobachtungen nicht die Konstanz des angegebenen Faktors erweisen. Er selbst findet folgende Resultate:

Temperatur °	Korrektur für die Refraktometerzahl	Korrektur für den Brechungsindex
30—35	0,536	0,000364
35—40	0,542	0,000374
40—45	0,546	0,000382
45—50	0,555	0,000394

Bei der Prüfung einer Anzahl Fette und Oele ergaben sich folgende Korrekturwerte für Refraktometerablesungen von verschiedener Höhe.

---

[1]) Proceedings of the chem. soc. **18, 246.**
[2]) The Analyst **32, 44.**
[3]) The Analyst **27,** 298.

Abgelesene Refraktometerzahl bei 35° C.	Korrektur für die Refraktometerzahl	Korrektur für den Brechungsindex
75	0,62	0,000375
70	0,61	0,000378
65	0,60	0,000381
60	0,59	0,0003805
55	0,58	0,000380
50	0,57	0.000382
45	0,55	0,000379
40	0,54	0,000378
35	0,53	0,000378

Für die Normalflüssigkeit, die zur Prüfung der Refraktometerskala dient, gelten folgende Werte:

Temperatur ° C.	Korrektur für die Refraktometerzahl	Korrektur für den Brechungsindex
15—20	0,62	0,000372
20—25	0,60	0,000372
25—30	0,608	0,000380
30—35	0,615	0,000393
35—40	0,594	0.000386
40—45	0,585	0,000380
45—50	0,583	0,000385

Anschliessend an vorstehendes teile ich hier noch die Tabelle mit, die zur gegenseitigen Umrechnung von Refraktometerzahl und Brechungsindex dient, da eine solche bisher in dieser Zeitschrift noch nicht wiedergegeben ist. Ich entnehme sie einer Abhandlung von G. Baumert[1]).

Refraktometerzahl	Brechungsindex n_D	Δ_n
0	1,4220	
		8,0
10	1,4300	
		7,7
20	1,4377	
		7,5
30	1,4452	
		7,2
40	1,4524	
		6,9
50	1,4593	
		6,6
60	1,4659	
		6,4
70	1,4723	
		6,0
80	1,4783	
		5,7
90	1,4840	
		5,5
100	1,4895	

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 9, 134.

Bestimmung des Ammoniaks in Wasser. A. Buisson[1]) hatte früher angegeben, dass die Ammoniakbestimmung mit Hilfe von Nessler's Reagens zahlreiche Fehlerquellen enthält, und beschreibt nunmehr[2]) ein Verfahren auf neuer Grundlage. Dasselbe beruht darauf, dass unter bestimmten Bedingungen aus quecksilberchloridhaltigen Lösungen von Ammonsalzen durch Natriumkarbonat eine absolut unlösliche Verbindung von der Formel $CO_3(Hg_5N_2Cl_2)_2O + 3H_2O$, also nicht das weisse schmelzbare Präzipitat, in Form eines weissen, amorphen Niederschlages entstehen soll. Diese Verbindung verliert bei 100° unter Gelbfärbung ihr Kristallwasser. Unter folgenden Bedingen sollen Ammoniakmengen, die zwischen 0,1 und 12 *mg* in 1 *l* schwanken, quantitativ bestimmt werden können.[3])

Man destilliert 1 *l* Wasser, das man mit Natronlauge alkalisch gemacht hat, und fängt das Destillat in 10 *cc* 1-prozentiger Salzsäure auf. Die Destillation soll $1^1/_2$ Stunden dauern und das Volumen des Destillats etwas grösser sein als 100 *cc*. Man füllt das letztere mit destilliertem Wasser auf 1000 *cc* auf, fügt 10 *cc* einer 5-prozentigen Quecksilberchloridlösung hinzu und fällt mit 10 *cc* einer 15-prozentigen Natriumkarbonatlösung aus. Dann lässt man 24 Stunden absitzen, filtriert mit Hilfe der Saugpumpe über Glaswolle ab, wäscht den Niederschlag mit 5 *cc* Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Das Gewicht des Niederschlags ist mit 0,03 zu multiplizieren, um den Ammoniakgehalt zu finden. Ist die Ammoniakmenge geringer als 1 *mg* in 1 *l* Wasser, worüber eine Vorprüfung mit Nessler's Reagens Aufschluss gibt, so verarbeitet man die 100 *cc* Destillat direkt (das heisst ohne zum Liter aufzufüllen) und setzt nur je 1 *cc* der Sublimat- und der Sodalösung hinzu.

Bestimmung des Zuckergehalts in Trocken- und Zuckerschnitzeln. F. Strohmer und O. Fallada[4]) machen darauf aufmerksam, dass bei der Zuckerbestimmung in Schnitzeln nach den Methoden der heissen, wässrigen Digestion oder der Alkoholextration bei der direkten

---

[1]) Comptes rendus **143**, 289.

[2]) Comptes rendus **144**, 493.

[3]) Eine auf der gleichen Reaktion beruhende Methode zur Bestimmung des Ammoniaks ist bereits von H. Gerresheim (vergl. diese Zeitschrift **18**, 464) vorgeschlagen worden.

[4]) Österr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1907, Heft 2; von den Verfassern eingesandt.

Polarisation leicht zu hohe Werte erhalten werden können. Schnitzel enthalten leicht verbrannte Teile und diese scheinen einen Gehalt an Überhitzungsprodukten des Zuckers und der übrigen Kohlenhydrate aufzuweisen, die stark rechts drehen. Richtige Resultate wird in diesem Falle lediglich die Zuckerbestimmung nach Clerget liefern; eventuell ist zu dem hiernach gefundenen Rohrzuckerwert der Gehalt an mittels Fehling'scher Lösung bestimmtem Invertzucker zu addieren. Die Verfasser weisen darauf hin, dass das in letzter Zeit viel besprochene Ergebnis der in Elsdorf angestellten Versuche über das Steffen'sche Brühverfahren, bei welchen mehr Zucker in den Endprodukten erhalten, als durch die Rübe überhaupt in den Betrieb eingeführt wurde, in der Nichtbeachtung der angeführten Tatsachen möglicherweise seine Erklärung findet.

Für alle Zuckerbestimmungen in Trockenschnitzeln haben die Verfasser bisher die Alkoholextraktion als beste Methode vorgezogen. Eine achtstündige Extraktion des einfachen Normalgewichtes gepulverter Schnitte, das mit 10 *cc* Bleiessig und mit Glasperlen gemischt war, mit 80-prozentigem Alkohol im Soxhlet-Extraktor erwies sich als genügend. Gegen die Anwendung der heissen wässrigen Digestion für denselben Zweck sprach, dass bisher für die unbedingt notwendige Berücksichtigung des Markvolumens ein einwandfreier Mafsstab fehlte. Ermittelungen der Verfasser ergeben, dass dieses Markvolumen von 26,05 *g* oder einem Normalgewicht (bezogen auf Mohr'sche Kubikzentimeter) Zuckerschnitzel im Durchschnitt 8,06 *cc* beträgt.

Zur Bestimmung des Ätzkalkes im gebrannten Kalk haben H. Bodenbender und E. Ihlee[1]) schon vor Jahren empfohlen, die Kalkprobe mit der vierfachen Menge von in wenig siedendem Wasser gelöstem Ammoniumnitrat 5 Minuten lang zu kochen, schnell zu filtrieren, auszuwaschen und im Filtrat das gelöste Kalziumoxyd durch Ammoniumoxalat zu fällen. G. Berju und W. Kosinenko[2]) zeigen nun, dass die Löslichkeit des Kalziumkarbonats in Ammonnitratlösung unter Umständen viel grösser ist, als Bodenbender und Ihlee vorausgesetzt hatten, und dass namentlich bei verlängerter Kochdauer schliesslich eine vollständige Umsetzung zwischen Kalziumkarbonat und Ammoniumnitrat stattfindet. Andererseits wird jedoch bei Anwesenheit von Kalk,

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie **29**, 714.

[2]) Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen **60**, 419.

der sich sofort zu Kalziumhydroxyd umsetzt und so durch Zunahme der Kalziumionenkonzentration die Dissoziation des kohlensauren Kalkes zurückdrängt, die Umsetzungsfähigkeit des letzteren vermindert, so dass die Methode von Bodenbender und Ihlee unter Einhaltung der von ihnen angegebenen Versuchsbedingungen bei einem Gehalt von 40 % Ätzkalk aufwärts bei der Analyse von Düngekalken genügend gute Resultate gibt.

Günstiger liegen die Umstände, wenn man die Ammoniumnitratlösung in der Kälte einwirken lässt. Die Löslichkeit des Kalziumkarbonates in Ammoniumnitratlösungen verschiedener Konzentration entspricht ganz streng den relativen Mengen der aktiven Massen des Ammoniumnitrates, wie eine Vergleichung der experimentellen Daten mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes ergibt. Ferner zeigt sich, dass die Löslichkeit des Kalziumkarbonates in $^1/_5$-normaler Ammoniumnitratlösung bei Zimmertemperatur durch die Gegenwart von Ätzkalk so weit herabgemindert wird, dass wir von einem Gehalt von 8 % Kalziumoxyd aufwärts in Kalziumkarbonat-Oxydgemengen das Karbonat als unlöslich annehmen können. Für die Untersuchung solcher Gemenge ergibt sich folgende Methode:

Bei einem Gehalt von mehr als 8 % Kalziumoxyd werden je nach dem Gehalt an Karbonat, den man leicht in dem Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat nach Scheibler feststellen kann, 5—3 *g* des Gemenges im Rotierapparat bei etwa 40 Umdrehungen in der Minute mit 1 *l* $^1/_5$-normaler Ammoniumnitratlösung 3 Stunden lang geschüttelt und in einem aliquoten Teile der filtrierten Lösung, oder besser nach dem Absetzen des Niederschlages in der herauspipettierten Lösung, wird das Kalziumoxyd wie gewöhnlich durch Ammoniumoxalat gefällt.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Nachweis und Bestimmung von Zuckerarten. Traubenzucker. Bezüglich zweier gebräuchlicher Zuckerproben ist es in der letzten Zeit zu einer sehr lebhaft geführten Polemik gekommen. E. Pflüger [1]) war vor mehreren Jahren bei einer kritischen Bearbeitung der Methoden

[1]) Pflüger's Archiv **105**, 121.

zum qualitativen Nachweis von Traubenzucker im Harn zu dem Ergebnis gelangt, dass die Nylander'sche (Almén'sche) Probe vollkommen unbrauchbar sei und an Zuverlässigkeit durch die Probe von Worm-Müller bei weitem übertroffen werde. Da Hammarsten[1]) diesen Untersuchungen keine besondere Beweiskraft zuerkennen konnte, ist daraus eine recht umfangreiche Polemik[2]) entstanden, die jedoch zum Teil nur Einzelheiten betrifft. Hammarsten's Standpunkt in dieser Frage ist der, dass es wohl das Richtigste wäre, beide Proben zu verwerfen, da sie auf einem nicht tadellosen Prinzip basieren und durch bessere Proben zu ersetzen seien. Dass die Wismutprobe in vielen normalen Harnen eine positive Reaktion gebe, sei den Klinikern längst bekannt; nach den Erfahrungen von Nylander und Hammarsten komme dies aber ungefähr ebenso oft bei der Worm-Müller'schen Probe vor. Bei positivem Ausfalle sind also die beiden Proben etwa gleichwertig. Bei negativem Resultate wird die Worm-Müller'sche Probe zu umständlich, weil man nur durch Serienproben die Gegenwart von Zucker sicher ausschliessen kann. Unterlässt man es, solche Serienproben zu machen, so kann man mit dieser Probe leicht kleine Zuckermengen übersehen. Aus diesem Grunde gibt Hammarsten der Wismutprobe den Vorzug. Nach Pflüger dagegen ist diese unbrauchbar und wertlos, während mit der Worm-Müller'schen Probe normale Harne niemals positiv reagieren.

Eine neue Methode der Zuckerbestimmung, die J. Bang[3]) ausgeführt hat, beruht auf folgender Tatsache:[4]) Bekanntlich geht das Kupfer mit Rhodan Verbindungen ein, von denen das weisse Kupferrhodanür ganz unlöslich in Wasser und Säure ist, dagegen leicht löslich in Alkalien; es ist deshalb undenkbar, dass man durch Zusatz von Rhodankalium zur Fehling'schen Lösung das Kupferoxydul als Rhodanür ausfällen kann. Dagegen hat Bang gefunden, dass die Ausfällung gelingt, wenn die Lösung keine fixen Alkalien, sondern nur Karbonate enthält. Versetzt man also eine Soldaini'sche Lösung (enthaltend Kupferkarbonat und Kaliumkarbonat)

---

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **50**, 36.

[2]) E. Pflüger, dessen Archiv **116**, 265; O. Hammarsten, ebenda **116**, 517; E. Pflüger, ebenda **116**, 533.

[3]) Biochemische Zeitschrift **2**, 271.

[4]) Festschrift f. O. Hammarsten. Wiesbaden, Verlag von J. F. Bergmann.

mit Rhodankalium, so scheidet sich bei der Reduktion nicht das rote Kupferoxydul, sondern das weisse Kupferrhodanür aus, und diese Ausscheidung ist quantitativ. Von Vorteil ist ferner, dass das Kupferrhodanür luftbeständig ist, also nicht wieder oxydiert wird, und dass die Soldaini'sche, rhodanhaltige Lösung sich unverändert hält, indem das Kaliumrhodanid keine Selbstreduktion der Kupferlösung herbeiführt. Als Reduktionsmittel für das in Lösung gebliebene Kupferoxyd verwendet J. Bang Hydroxylamin, dessen schwefelsaures Salz, in Wasser gelöst, eine haltbare, allen Anforderungen entsprechende Titerflüssigkeit liefert. Verwendet man einen Überschuss von Rhodankalium, so wird bei der Reduktion kein Kupferrhodanür ausgeschieden. Trotzdem geht die Reduktion wie gewöhnlich fort, bis die Lösung zuletzt ganz farblos und wasserklar wird. Der Überschuss von Rhodankalium hält das gebildete Kupferrhodanür als eine farblose Verbindung in Lösung, dies führt zu dem Vorteil, dass man das Verschwinden der blauen Farbe als Endpunkt der Titration benutzen kann. Die Kupferlösung soll enthalten: 12,5 *g* nach Soxhlet gereinigtes $CuSO_4 + 5H_2O$, 250,0 *g* K_2CO_3 (purissimum!), 200,0 *g* KCNS und 50,0 *g* $KHCO_3$ im Liter. Die Lösung wird in der Weise dargestellt, dass Karbonat, Bikarbonat und Kaliumrhodanid zusammen gelöst werden. Man wägt ab und löst im Messkolben die Salze in etwa 600 *cc* Wasser unter Erwärmen auf 50—60°, man kühlt dann ab bis zirka 30° und lässt langsam das abgewogene Kupfersulfat, in 75 *cc* Wasser gelöst, einfliessen. Die Umsetzung findet ohne Kohlensäureentwicklung statt, wenn nur die Kupfersulfatlösung gut abgekühlt (auf zirka 15°) ist. Die auf 1 Liter aufgefüllte Lösung wird nach 24 Stunden filtriert. Zur Darstellung der Hydroxylaminlösung werden 6,55 *g* Hydroxylaminsulfat und 200 *g* Rhodankalium abgewogen, zusammen gelöst und zu 2 Liter genau aufgefüllt. Zur Ausführung der Bestimmung werden mit einer 10 *cc* Differenzialpipette (ausgewogen!) 10 *cc* der Zuckerlösung in einen Glaskolben, der zirka 200 *cc* fasst, eingeführt. Man lässt danach 50 *cc* der Kupferlösung (= 0,156 *g* Cu) einfliessen, stellt den Kolben auf das Drahtnetz, erhitzt bis zum Kochen und lässt 3 Minuten ruhig sieden. Dann kühlt man rasch ab, bis der Kolben bei Berührung keinen warmen Eindruck macht. Man stellt den Kolben unter eine mit der Hydroxylaminlösung gefüllte Bürette und titriert bis farblos. — Enthält die Zuckerlösung zu viel Zucker, so wird, anstatt die ganze Lösung zu verdünnen, eine geringere Anzahl, zum Beispiel 5 *cc* oder 2 *cc* der Zucker-

lösung zugeführt; in diesem Falle muss man aber eine entsprechende Menge Wasser (5 respektive 8 *cc*) hinzufügen, da man sonst bei der Reduktion zu hohe Werte erhält. 50 *cc* der Kupferlösung entsprechen zirka 60 *mg* Zucker (50 *mg* Dextrose = 0,1376 *g* Cu). Der Zuckergehalt kann von 0,05 — 3,0 % variieren. Die Grenze der Methode liegt bei zirka 0,1 *mg* Zucker, ihre Genauigkeit entspricht dem gravimetrischen Verfahren.

Die jedem Milligramm Zucker entsprechenden Werte der Hydroxylaminlösung gibt folgende Tabelle.

Hydroxylaminlösung *cc*	Zucker *mg*	Hydroxylaminlösung *cc*	Zucker *mg*	Hydroxylaminlösung *cc*	Zucker *mg*	Hydroxylaminlösung *cc*	Zucker *mg*
43,85	5	29.60	19	17,75	33	,65	47
42,75	6	28,65	20	16,95	34	7,05	48
41.65	7	27,75	21	16,15	35	6,50	49
40,60	8	26,85	22	15,35	36	5.90	50
39,50	9	26,00	23	14,60	37	5,35	51
38,40	10	25,10	24	13,80	38	4,75	52
37,40	11	24,20	25	13,05	30	4,20	53
36,40	12	23,40	26	12,30	40	3,60	54
35,40	13	22,60	27	11,60	41	3,05	55
34,40	14	21,75	28	10,90	42	2,60	56
33,40	15	21,00	29	10,20	43	2,15	57
32,45	16	20,15	30	9,50	44	1,65	58
31,50	17	19,35	31	8,50	45	1,20	59
30,55	18	18,55	32	8,20	46	0,75	60

Zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn hat Rich. Levy[1]) Kontrollversuche mit dem Riegler'schen Permanganatverfahren[2]), der Pavy'schen Methode und dem Polarisationsapparat angestellt und gefunden, dass das Pavy'sche Verfahren der Polarisation beinahe gleichwertig ist, besonders was die Einfachheit der Ausführung betrifft. Die Riegler'sche Methode ist zeitraubender, unzuverlässiger und erfordert einen unbequemen, unhandlichen Apparat. Sie kann insbesondere dem praktischen Arzt wenig empfohlen werden, dem jedoch die Pavy'sche Methode in der Sahli'schen Modifikation[3]) dringend angeraten wird.

[1]) Münchener mediz. Wochenschrift **53**, 212.
[2]) Diese Zeitschrift **44**, 457.
[3]) Diese Zeitschrift **45**, 397.

Auch nach M. Eiger[1]) ist diese sicher und für den Praktiker sehr brauchbar. Nur kurz erwähnt werden mag, dass F. Rosenberger[2]), in einem Fall von kruppöser Pneumonie das Vorkommen von Maltose, und bei einer anderen Patientin das von Heptose[3]) wahrscheinlich gemacht hat. Letztere ist wahrscheinlich identisch mit der Laiose, die Leo im Jahre 1887 gefunden hat.

Als eine Modifikation der Trommer'schen Probe empfiehlt K. Simrock[4]) die Anwendung der Hein'schen Lösung, die aus 2,0 *g* Kupfervitriol, 15 *g* Wasser, 15 *g* Glyzerin und 150 *g* 5-prozentiger Kalilauge besteht und lange haltbar ist. Da Chloroform die Reaktion stört, schlägt Simrock vor zur Conservierung von Harn satt dessen besser Glyzerin zu verwenden.

Bei der Klärung von Flüssigkeiten für die polarimetrische Bestimmung sind nach H. Grossmann[5]) Lösungen von Bleisalzen ganz besonders zu vermeiden, wenn die Flüssigkeiten alkalisch reagieren, es ist mindestens Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzuzufügen, wodurch jedenfalls eine Reihe von prinzipiellen Fehlerquellen vermieden wird. Eine genaue chemische Untersuchung der einzelnen optisch aktiven Bestandteile ist natürlich auch bei dieser Klärungsmethode unentbehrlich. A. Wiesler[6]) hat bei der Klärung mit Tonerdehydrat (bereitet durch Fällung von Aluminiumsulfat mit Ammoniak) hinreichend genaue Resultate erzielt.

Einen neuen Apparat zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn beschreiben E. Bendix und A. Schittenhelm[7]), indem sie dabei die kolorimetrische Zuckerprobe von Moore zu Grunde legen. Das Chromosaccharometer »Rapid« (zu beziehen von Hausmann in St. Gallen für 9 Fr. 50 C.) besteht aus einem Standardröhrchen, dessen Farbe der Braunfärbung eines mit gleichen Teilen (10—15 %iger) Natronlauge gekochten 1-prozentigen Zuckerurins entspricht, einem graduierten Reagensglas, einer 5 *cc* enthaltenden Pipette und einem Stativ. Bei Gegenwart von Zucker werden gleiche Teile Harn und 10—15-prozentiger Natronlauge 1—2 Minuten gekocht und nach dem

[1]) Deutsche medizin. Wochenschrift **32**, 261.
[2]) Ebenda **32**, 994.
[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **49**, 202.
[4]) Münchener mediz. Wochenschrift **53**, 865.
[5]) Biochemische Zeitschrift **1**, 332.
[6]) Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 1547.
[7]) Münchener mediz. Wochenschrift **53**, 1309

Erkalten in das kalibrierte Reagensrohr bis zum Teilstrich 5 = 1 % gebracht, Ist die Farbe gleich oder heller als die des Standardröhrchens, so beträgt der Zuckergehalt 1 % oder weniger, ist sie dunkler, so muss entsprechend verdünnt werden, und zwar am besten bereits vor dem Kochen. Die natürlichen Harnfarbstoffe sollen nicht störend wirken, künstliche (nach Arzneimitteln) dagegen sind zu entfernen. Nach Versuchen von B. Kerkhoff[1]) differieren die Resultate von den durch Gärung oder Polarisation erhaltenen nur minimal, sind sogar bei gleichzeitiger Anwesenheit linksdrehender Substanzen im Urine (β-Oxybuttersäure) den durch Polarisation gewonnenen Werten an Genauigkeit überlegen. Andere Zuckerarten, zum Beispiel Milchzucker, lassen sich damit nicht auf exakte Weise quantitativ nachweisen.

Den Wert der verschiedenen Farbenreaktionen für den Nachweis der Pentosen hat Fr. Sachs[2]) untersucht. Für die Bial'sche Probe scheint 0,2 % Pentose gerade die Grenze zu bilden, wo sie noch positiv ausfallen kann. Der Eintritt geschieht aber oft auch sehr zögernd, so dass man bei geringem Prozentgehalt annehmen muss, dass die Probe im Stiche lassen könnte. Wenn sie bei nachträglichem Erhitzen positiv ausfällt, so besagt das nichts, da auch normaler Harn sich dann ebenso verhält. Allerdings ist die Farbe bei den Pentoselösungen reiner. Man wird also bei der Bial'schen Probe nur etwas aussagen können, wenn sie ohne nachträgliches Erhitzen positiv ausfällt. Die Resultate bei der Phlorogluzinprobe und bei der Probe mit Anilinazetatpapier waren wenig befriedigend, da auch in pentosefreien Lösungen Farbentöne auftreten, die den typischen ganz ähnlich sind, so dass also die Möglichkeit einer Verwechslung auf der Hand liegt. Mit der Orzinprobe wurden befriedigende Resultate erzielt; zwar ist der auftretende Farbenton des öfteren unbestimmt, der Absorptionsstreifen war aber bei den mit gepaarten Glykuronsäuren angestellten Proben nicht zu sehen, eine Verwechslung ist also zu vermeiden, wenn man bei Anstellung der Probe nicht zu lange kocht oder nur auf 90—95 ° erhitzt. Sehr bewährt hat sich die Orzinprobe in der Modifikation von A. Neumann:[3]) Das Prinzip besteht darin, dass

[1]) Inaugural-Dissertation Göttingen.

[2]) Biochem. Zeitschrift 1, 383.

[3]) Berliner klin. Wochenschrift 41, No. 41, S. 1073. Das Referat für diese Zeitschrift war seiner Zeit bis zum Erscheinen der ausführlichen Arbeit verschoben worden. Leider ist der auch sonst auf analytischem Gebiet sehr verdiente Autor vor wenigen Wochen einer Influenza erlegen.

während der Bildung des Farbstoffs einerseits für das Vorhandensein eines Lösungsmittels desselben gesorgt, andererseits Gegenwart von Wasser bei der Reaktion nach Möglichkeit vermieden wird. Dadurch wird erstens die Probe verschärft, zweitens wird dadurch eine Differenzierung der Farbe bei Gegenwart verschiedener Zuckerarten bewirkt. Die Reaktion wird in folgender Weise ausgeführt: 10 Tropfen der zu prüfenden Lösung werden in einem Reagensglas mit 5 *cc* 99-prozentigem Eisessig und einigen Tropfen einer 5-prozentigen, alkoholischen Orzinlösung versetzt und nach Umschütteln bis zum völligen Sieden erhitzt. Während das Reagensglas im Halter gehalten wird, setzt man dann tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Schwefelsäure zu, bis ein deutlicher Farbenton bestehen bleibt. Mehr als 50 Tropfen sind dazu in keinem Falle nötig, können vielmehr Zersetzung und unreine Farbentöne hervorrufen. Auf diese Weise gibt Arabinose Violettrotfärbung, sowie im Spektrum einen Streifen rechts von D, der gelb und gelbgrün bedeckt; Xylose: Violettfärbung, sowie 2 Streifen, einen rechts von C im Orange, einen zweiten wie bei Arabinose; Glykuronsäure: Grün- respektive Grünblaufärbung, einen Streifen links von C im Rot; Glukose Braunrotfärbung, sowie einen Streifen rechts von E im Grün. Bei nachträglichem Wasserzusatz bleibt die Farbe bei den Pentosen und der Glykose unverändert, während sie bei Glykuronsäure rötlich wird. Nach F. Sachs ist die Reaktion nach A. Neumann für Pentosen äusserst empfindlich und deren Auffindung in einwandfreier Weise ermöglicht. Allerdings sind die Unterschiede bei Arabinose und Xylose nicht sehr deutlich und eine Verwechslung der beiden nicht ausgeschlossen. Der Hauptwert ist jedoch auf den intensiven Absorptionsstreifen rechts von D zu legen. Bezüglich der Jolles'schen Probe kam Sachs zu abweichenden Resultaten: auch er erhielt bei Verarbeitung von grösseren Mengen von Pentosazon im Destillat ein Derivat der Kohlenhydrate, das mit Bial's Reagens Grünfärbung lieferte, vermisste es aber bei der Verarbeitung von pentosehaltigen Harnen, so dass ihm die Methode für die Praxis nicht brauchbar zu sein scheint.

In Entgegnung hierauf hat A. Jolles[1]) die gute Brauchbarkeit seiner Methode hervorgehoben und empfiehlt sie in folgender Ausführung: 15 *cc* Harn werden in einem Reagensglas mit 1 *g* salzsaurem Phenylhydrazin und 2 *g* Natriumazetat versetzt, umgeschüttelt und im kochenden

[1]) Biochem. Zeitschrift 2, 243.

Wasserbade eine Stunde belassen. Hierauf wird das Reagensglas zwei Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen, wobei es sich empfiehlt, das Wasser mehrmals zu wechseln. Nunmehr wird der Niederschlag über Asbest in einem kleinen Trichterchen in bekannter Weise filtriert und dann mit 3—4 *cc* kaltem Wasser gewaschen. Den Asbest samt Niederschlag bringt man in ein Destillierkölbchen von etwa 50 *cc* Inhalt, und zwar am besten in ein solches, welches bei der fraktionierten Destillation Verwendung findet, und dessen am Halse angeschmolzenes Abflussrohr etwa 27 bis 30 *cm* lang ist. Den Niederschlag spült man mit 20 *cc* Wasser und 5 *cc* Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) hinunter, verschliesst das Kölbchen dicht und destilliert unter Kühlung 5—6 *cc* in ein Reagensglas ab. Von diesem Destillate wird die Hälfte mit zirka 6 *cc* Bial'schem Reagens gekocht, worauf bei einem Pentosegehalt von 0,05 % eine so deutliche Grünfärbung resultiert, dass ein Zweifel über den positiven Ausfall der Probe vollkommen ausgeschlossen erscheint. Die Methode ist für Pentosen charakteristisch, indem Glykuronsäure in den Quantitäten, wie solche für Harne in Frage kommen, sowie Hexosen einen negativen Ausfall der Probe bedingen. F. Sachs[1]) hat mit dieser Methode bei Verwendung 1-prozentiger Xylose- und Arabinoselösung intensive Grünfärbung und Absorptionsstreifen im Spektrum beobachtet, ebenso auch bei einer 1-prozentigen Lösung von Glykuronsäure. Mit 0,2-prozentigen Arabinose- und Xyloselösungen waren die Ausschläge hingegen gering, die Lösungen zeigten konstant ganz wenig grünlichen Schimmer, ebenso ein Lysolharn. Die Möglichkeit einer Verwechslung mit gepaarter Glykuronsäure ist zu bedenken.

Für den Nachweis der Laevulose im Harn führt A. Jolles[2]) die Seliwanoff'sche Reaktion in der Art aus, dass er 10 *cc* Harn mit einer Messerspitze voll Resorzin und etwa 3 *cc* 10-prozentiger Salzsäure bis zum Kochen erhitzt; eine sofort auftretende Rotfärbung weist auf Laevulose hin. Bei der quantitativen Bestimmung hat sich, wenn der Harn nicht mehr als 0,2 % Laevulose enthält, die Methode von Ost am besten bewährt.

---

[1]) Biochem. Zeitschrift **2**, 245.

[2]) Archiv d. Pharm. **244**, 592.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Eine ausführliche Untersuchung über Ptomaïne und Leukomaïne hat Guareschi[1]) angestellt. Aus dieser Arbeit entnehme ich nur folgendes, was für die Untersuchung in gerichtlichen Fällen von Wichtigkeit sein kann.

Die Befürchtung, dass die Reaktionen der Pflanzenalkaloide bei Gegenwart obiger Gifte gestört werden, ist nach Tamba unbegründet, sie treten ebenso ein, als ob nur die Alkaloide vorhanden wären. Ein Vorschlag desselben Forschers, eine Trennung der Alkaloide und Ptomaïne mit Hilfe von ätherischer Oxalsäurelösung vorzunehmen, ist von Bocklisch zurückgewiesen worden, der nachwies, dass man auf diesem Wege nicht zum Ziel kommt.

Zum Nachweis von Blut. Utz[2]) hat die bekannten Verfahren zum Nachweis von Blut auf chemischem Wege einer Nachprüfung unterworfen, und zwar hauptsächlich die Methoden von Vitali[3]) und von Rossel[4]). Ersterer hat die van Deen'sche Reaktion mit Guajaktinktur und Terpentinöl, die nicht eindeutig ist, weil sie auch mit Eiter und anderen tierischen Substanzen eintritt, in so weit geändert, als er fand, dass bei Hämoglobin die Anwesenheit von Terpentinöl absolut notwendig ist, um eine Blaufärbung herbeizuführen, während diese bei den anderen Substanzen auch ohne Terpentinöl eintritt. Nur muss man sich auch hierbei vergewissern, dass kein Eisenoxydsulfat zugegen ist, da dieses wie Hämoglobin reagiert. Das Verfahren von Rossel, das ursprünglich zum Nachweis von Blut im Harn ausgearbeitet worden ist, gestaltet sich folgendermafsen. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Harn wird etwa vorhandenes Blut durch Ausschütteln mit gleichen Teilen Äther abgeschieden und die ätherische Lösung in einem ein paar Tropfen Wasser enthaltenden Reagensglas mit etwas altem Terpentinöl (15—30 Tropfen) oder frischem Wasserstoffsuperoxyd (5—6 Tropfen) gemischt. Nach dem Zusatz von 10—20 Tropfen einer frisch bereiteten, etwa 2-prozentigen Lösung von Barbados-Aloin in 70 bis 90-prozentigem Alkohol tritt auch noch bei Anwesenheit einer so geringen Spur Blut, dass sie sich spektroskopisch nicht mehr nachweisen lässt, nach 1—3 Minuten eine deutliche Rötung der Flüssigkeit ein, die später kirschrot wird.

---

[1]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **21**, 155.
[2]) Oesterr. Chem.-Zeitung 5, 558.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 466.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 714; **42**, 9; **43**, 465.

Utz gibt nun als Resultat seiner Nachprüfung dieser beiden Verfahren an, dass er bezüglich der Vitali'schen Methode zu denselben Ergebnissen wie dieser gekommen ist, er fügt nur ergänzend hinzu, dass er zum Lösen der Blutflecken am besten physiologische Kochsalzlösung benutzte. Bezüglich des Rossel'schen Verfahrens bemerkt er, dass die orange gefärbte, ätherische Lösung beim Zusatz des Reagens nur ganz allmählich in rot übergeht, und dass man auf den Übergang zur kirschroten Farbe bedeutend länger, als Rossel dies angibt, sogar bis zu einer Stunde warten muss. Kräftiges Umschütteln nach 5 bis 20 Minuten langem Stehen kann einen schnelleren Eintritt der Farbenveränderung herbeiführen. Nach den Versuchen von Utz ist die von Vitali umgeänderte van Deen'sche Reaktion bedeutend empfindlicher als die von Rossel.

Der mikroskopische Nachweis von Blut gelingt nach A. Lecha-Marzo[1]) auf folgende Weise. Man stellt sich zunächst eine Lösung von 2,5 *g* Jod und 0,5 *g* Jodkalium in 25 *g* 96-prozentigem Alkohol her. Dann bringt man etwas der zu untersuchenden Substanz auf einen Objektträger — handelt es sich um Flecken auf einem Gewebe, so müssen diese erst mit 20-prozentiger Sodalösung ausgezogen, die Flüssigkeit unter schwachem Erwärmen eingeengt und, wenn dickflüssig, auf den Objektträger gebracht und dort bis zur Trockene eingedampft werden — und feuchtet mit ein paar Tropfen obiger Lösung, etwas Pyridin und etwas Schwefelammonium an. Nach vorsichtigem Aufsetzen des Deckglases kann man sofort Kristalle von Jodhämatin in Gestalt von orangefarbenen bis tiefroten Nadeln oder rechteckigen, beziehungsweise rhombischen Tafeln wahrnehmen. Wenn die Reaktion gelingen soll, dürfen die zu untersuchenden Flecken vorher nicht mit Chlorkalk, Mineralsäuren. Essigsäure, Sublimat oder Höllenstein in Berührung gekommen sein. Erhitzen des Blutes auf hohe Temperaturen, sowie Behandeln desselben mit starker Seife, Eisensalzen, Ammoniak, Ameisensäure und anderen organischen Säuren, 5-prozentiger Karbolsäure, Eiter und Farbstoffen wirkt nicht hemmend auf die Bildung der Kristalle ein.

Spektroskopische Studien über Blut und Oxyhämoglobin haben A. Vila und M. Pinttre[2]) veröffentlicht. Ich muss mich mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

---

[1]) Rev. de Med. y Cir. Práct. 1906, 21. März; durch Pharm. Zentralhalle **47**, 610.

[2]) Comptes rendus **140**, 685. Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3) **33**, Mémoires 573.

Die Einwirkung von Chinin auf den Blutfarbstoff haben St. Horoszkiewicz und H. Marx[1]) zum Gegenstand einer grossen Arbeit gemacht und dabei auch ein Verfahren zum Nachweis von Kohlenoxyd in Blut gefunden. Dasselbe wird folgendermafsen ausgeführt: 2 *cc* des zu untersuchenden Blutes und 4 *cc* einer 8-prozentigen Lösung von salzsaurem Chinin werden in einem Reagierzylinder bis zum beginnenden Sieden erhitzt und etwas abkühlen gelassen. Wenn man dann nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen ganz frischem Schwefelammon sofort stark schüttelt, nimmt das Gemisch bei Gegenwart von Kohlenoxyd eine leuchtend rote, karminartige Farbe an, die sich wochenlang hält, während sich normales Blut braungrün färbt. Diese Probe ist empfindlicher als die spektroskopische, da sie auch noch eintritt, wenn bei letzterer nichts mehr wahrnehmbar ist. Die Verfasser erwähnen auch noch, dass 10- bis 15-prozentige Chininlösungen als Lösungsmittel für alte Blutflecken sehr geeignet sind. So konnten sie hiermit fünf Jahre alte Flecke aus Leinwand extrahieren und dann spektroskopisch identifizieren. Bei Zusatz von Chininlösung färbt sich nämlich das Blut braun bis braungelb und zeigt im Spektrum statt der Oxyhämoglobinstreifen einen charakteristischen Streifen im Rot. Bei Gelegenheit einer Prüfung der biologischen Verfahren zum Nachweis und zur Unterscheidung des Blutes von Menschen und von Tieren hat M. Piorkowski[2]) gefunden, dass Hydrocelenflüssigkeit sich sehr gut als Reagens für diesen Zweck eignet. Lässt man zu Serum, respektive Hydrocelenflüssigkeit, die homologe Blutart aus einer Pipette so fliessen, dass sich darüber eine Schicht bildet, so entsteht bald ein roter Niederschlag, der aus koaguliertem Blut besteht und sich zu Boden setzt, während die überstehende Flüssigkeit klar bleibt. Entstammt das Serum oder die Hydrocelenflüssigkeit und das Blut verschiedenen Tieren, so tritt nur eine Rotfärbung des Gemisches ein.

Beim Nachweis von Sperma auf Kleidungsstücken ist es nach B. Fischer und C. Grünhagen[3]) ratsam, die an den verdächtigen Stellen vorhandenen Flecken selbst schwach anzufeuchten und in feuchter Luft aufquellen zu lassen. Zur Untersuchung derselben bedient man sich zunächst der Florence'schen Reaktion, der als vollgültiger Beweis aber immer der mikroskopische Nachweis von Spermatozoën folgen muss.

---

[1]) Berlin. klin. Wochenschr. 1906. S. 1156; durch Pharm. Zentralhalle **48**, 31.
[2]) Ber. d. pharm. Gesellsch. 1906, S. 226; durch The Analyst **31**, 409.
[3]) Jahrb. d. chem. Untersuchungsamtes Breslau 1899/1900, S. 59; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 843.

Zur Kenntnis der Guajakreaktion.

Von

A. Bolland.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 4./III. 1907, Bd. 47.)

Die Bläuung der alkoholischen Lösung des Guajakharzes durch insoliertes (ozonisiertes) Terpentinöl in Gegenwart roter Blutkörperchen ist eine sehr alte und bekannte Reaktion. Der erste, der auf dieselbe hinwies, dürfte meines Wissens nach Schönbein gewesen sein, der erste, der dieselbe für forensische Zwecke zum Nachweis des Blutes anzuwenden vorschlug, war der Holländer van Deen[1]).

Seit einem halben Jahrhunderte haben viele Chemiker an dieser Reaktion gearbeitet, damit sie zuverlässig und nicht zweideutig erscheine. Denn die Schönbein-van Deen'sche Reaktion ist eben so empfindlich wie unsicher; eine ganze Menge verschiedenster Körper organischen und anorganischen Ursprungs geben dieselbe, teils direkt mit der Guajaktinktur (ohne Terpentinöl), teils in Gegenwart des Terpentinöls oder eines anderen »Ozonträgers« wie zum Beispiel Eukalyptusöl, Wasserstoffhyperoxyd und viele andere.

Durch emsige Arbeit verschiedener Forscher wurde der störende Einfluss mancher organischer Substanzen, welche die Guajaktinktur in Gegenwart des ozonisierten Terpentinöls bläuen, eliminiert, indem festgestellt wurde, dass die hierher gehörenden Substanzen wie Fermente, Oxydasen von Speichel, Eiter, Organextrakten und so weiter durch vorhergehendes Erwärmen im Wasserbade auf 100° ihre Wirkungsfähigkeit einbüssen, während die Blutsubstanz trotzdem wirkungsfähig bleibt.

Aber zahlreiche anorganische Stoffe geben gleichfalls die Guajakreaktion; hierher gehören Platin, Halogene, Rhodanverbindungen, Salpetersäure, salpetrige Säure, Bleioxyd, Ferro- und Cuprisalze und viele andere. Man glaubte aber nachgewiesen zu haben, dass die durch die oben erwähnten anorganischen Substanzen erzielte Blaufärbung schon vor Zusatz des Terpentinöls eintritt, und dass man auf diese Weise vor Missdeutung

---

[1]) T. van Deen: Tinctura Guaiaci u. ein Ozonträger als Reagens auf sehr kleine Blutmengen. Archiv f. d. holl. Beitr. z. Naturw. und Heilkunde, Utrecht 1861, S. 4.

dieser Reaktion gewarnt ist. Dennstedt-Voigtländer schreiben in einer jüngst erschienenen Anleitung zur Blutuntersuchung[1]) wörtlich: »Die der van Deen'schen Reaktion eigentümliche Unsicherheit kann zum Teil ausgeschlossen werden, da die durch die oben erwähnten anorganischen Salze veranlasste Blaufärbung schon vor Zusatz der Terpentinölmischung eintritt. Die Wirkung der Fermente etc. kann durch vorhergehendes Erwärmen im Wasserbade auf 100° oder durch Zusatz von Blausäure ausgeschaltet werden. Trotzdem sind immer noch Irrtümer möglich: denn es gibt auch Sauerstoff übertragende Stoffe, die durch Erhitzen nicht zerstört werden.«

Ich habe in meiner Praxis in den meisten Fällen Blut an eisernen Gegenständen, die als Mordinstrumente dienten, zu untersuchen gehabt; der grösste Teil der von mir untersuchten Blutflecken war auf Messern, Hämmern, Beilen. So oft ich ein derartiges Corpus delicti zur Untersuchung erhielt, stellte ich mir die Frage, welche Methode hier anzuwenden wäre, um am sichersten zum Ziel zu gelangen. Derjenige, der mit diesen Sachen einmal zu tun gehabt hat, weiss, wie wenig Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht; und da man sich einen grossen Teil derselben zur Provenienz-Differenzierung zurücklassen muss, dürfte es selten möglich sein, mehr als eine der existierenden Methoden in Anwendung zu bringen.

Die Teichmann'sche Häminkristallmethode kann bei Blutuntersuchungen auf eisernen Instrumenten am leichtesten versagen: denn dieselbe gelingt bekanntlich nur dann, wenn keine Spur von Eisen oder Eisensalzen dem mikrochemischen Präparate beigemengt ist: und dass ein derartiges Abheben der winzigen Blutsubstanzen auf diese Weise selten gelingen kann, ist klar, und demzufolge dürfte diese vortreffliche Methode bei Blutuntersuchungen auf Eisen speziell nur in günstigen Fällen zur Anwendung kommen.

Aber auch die spektralanalytische Methode zum Nachweis des Oxyhämoglobins kann aus den oben angeführten Gründen selten gute Resultate geben.

Es bleibt nun die Schönbein-van Deen'sche Reaktion zurück. (Die Schaer'sche Aloinprobe ist der van Deen'schen in so mancher Hinsicht vollkommen analog und mit der Möglichkeit derselben Fehlerquellen behaftet.) Sie gilt jedoch überall nur als Vorprobe, die viele Zweideutigkeiten zulässt; als Vorprobe, auf Grund deren man kein definitives Gutachten nach dem heutigen Stande der Wissenschaft abzugeben

[1]) Dennstedt-Voigtländer: Die Untersuchung von Blut etc. 1906.

vermag. Um diese Zweideutigkeiten zu beheben, ging ich auf das Studium dieser Reaktion ein und stellte mir als Aufgabe, die Bedingungen zu finden, unter welchen die Guajakreaktion als unzweideutige und sichere Reaktion für Blut auch in Gegenwart der Eisensalze zu betrachten wäre.

In den Arbeiten verschiedener Autoren, die sich mit der Guajakreaktion befassten, und zwar in den Arbeiten von Hadelich[1]), Schönbein[2]), Almén[3]), Pflüger[4]), Hünefeld[5]), Fahrner[6]), Herzig[7]), Brücke[8]), Schuster[9]), Breteau[10]), Doebner[11]), Doebner und Lücker[12]), Herzig und Schiff[13]), Vitali[14]), Breteau[15]). Schaer[16], [17]), Schulz[18]), Ville und Moitessier[19]), Vitali[20]), Schaer[21]), Vitali[22]), Rossel[23]). Senter[24]), Liebermann[25]), Wender[26]), Willcock[27]), Petit und Mayer[28]),

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1862, S. 46.

[2]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, S. 639; vergl. auch diese Zeitschrift 7, 486.

[3]) Diese Zeitschrift **13**, 104.

[4]) Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie 1875, S. 81.

[5]) F. L. Hünefeld: Die Blutproben vor Gericht 1875.

[6]) Über den Nachweis von Blut mittels der Guajakprobe. Inaug.-Diss. Würzburg 1876.

[7]) Monatshefte f. Chemie 1883, S. 118.

[8]) Wiener Monatshefte 1889, S. 10, 129; diese Zeitschrift **28**, 757.

[9]) Die Guajakreaktion und ihre klinische Brauchbarkeit. Inaug.-Diss. Bonn 1890.

[10]) Diese Zeitschrift **39**, 520.

[11]) Archiv d. Pharm. **234**, 614.

[12]) Archiv d. Pharm. **234**, 590; vergl. diese Zeitschrift **37**, 458.

[13]) Monatshefte f. Chemie **18**, 714.

[14]) Boll. Chim. farm. **39**, 693; diese Zeitschrift **40**, 691.

[15]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **4**, 569; diese Zeitschrift **39**, 136.

[16]) Archiv d. Pharm. 1898, S. 236, 571; diese Zeitschrift **39**, 134.

[17]) Archiv d. Pharm. 1900, S. 238, 279; diese Zeitschrift **39**, 134.

[18]) Vtjsch. f. ger. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen **22**, 104.

[19]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **27**, 1003.

[20]) Boll. chim. farm. **41**.

[21]) Diese Zeitschrift **42**, 7.

[22]) Boll chim. farm. **42**, 177; vergl. diese Zeitschrift **43**, 466, 593.

[23]) Deutsches Archiv f. klin. Medizin 1903, S. 76, 505; vergl. diese Zeitschr. **42**, 9.

[24]) Zeitschrift f. physiol. Chem. **44**, 253 (1903).

[25]) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **104**, 207.

[26]) Österr. Chemiker-Zeitung **7**, 533.

[27]) Proceedings of the Chem. Soc. 1904, S. 20.

[28]) Comptes rendus **141**, 193.

Schaer[1]), Aso[2]), Senter[3]) und in den Handbüchern zur Untersuchung von Blutflecken von Sonnenschein[4]), Ludwig[5]), Otto[6]), Autenrieth[7]) und Dennstedt-Voigtländer[8]) fand ich in Bezug auf die Blutuntersuchung in Gegenwart der Eisensalze Folgendes:

Hünefeld[9]) schlägt die Anwendung des Hydrothioammoniaks vor, wodurch die Metalle aus ammoniakalischer Lösung ausgefällt und abfiltriert werden können; im Filtrat befindet sich der Blutfarbstoff, der zwar infolge der Einwirkung des Hydrothioammoniaks keine Guajakreaktion gibt, nachdem man jedoch das Hydrothioammoniak auf dem Wasserbade abgeraucht hat, kommt die Reaktion zum Vorschein. Dieser von Hünefeld im Jahre 1875 gemachte Vorschlag findet in der ganzen Literatur keinen Wiederhall.

Siefert glaubte vermittels Kalilauge den störenden Einfluss der Eisenverbindungen ausschalten zu können. Dies soll nach Schulz[10]) zu keinem guten Resultate führen.

Schaer[11]), der Chloralhydrat für die Guajakreaktion zweckmäfsig anwendet, bemerkt, dass die »Sache in Gegenwart von »Eisenoxydulverbindungen, wie zum Beispiel bei Untersuchung verdächtiger Flecke auf rostigen eisernen Gegenständen, sich schwieriger »gestaltet. Wenn dem Eisenroste selbst bei Abwesenheit von Blut kleine »Mengen gewisser Ferroverbindungen, wie zum Beispiel Ferrokarbonat »oder sonstige Ferrosalze, beigemengt sind, so würden dieselben bei der »Extraktion auch dann in die filtrierte Lösung übergehen können, wenn »zum Beispiel letztere kein Ferrihydrat oder basisches Ferrisalz aufgenommen hat; ein derartiger Auszug eines Fleckens würde aber auch

---

1) Pharm. Zentralhalle 1905, S. 206, 509.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **37**, 26.
3) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1905, S. 672.
4) Handbuch d. ger. Chemie 1885.
5) Medizinische Chemie 1895.
6) Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken 1896.
7) Die Auffindung der Gifte etc. 1903.
8) Die Untersuchung von Blut 1906.
9) l. c.
10) l. c.
11) Archiv d. Pharm. 1898, S. 236, 575; vergl. diese Zeitschrift **42**, 8.

»bei kleinstem Gehalte an Eisenoxydul durch nachherigen Zusatz von »Guajakharz und Wasserstoffhyperoxyd die Guajakblaureaktion entstehen »lassen. Eine scharfe Unterscheidung von Eisenoxydul und Blutfarbstoff ist »in solchen Fällen deshalb erschwert, weil die erstere Verbindung schon »in kleinsten Mengen dieselbe intensive, »ozonübertragende« Eigen»schaft äussert, wie der ebenfalls eisenhaltige Blutfarbstoff. Es wird »deshalb weiterer Versuche bedürfen, um bei der Guajakblutprobe die » eben erörterte eventuelle Verwechslung zu eliminieren.«

Rossel [1]) will in Anwesenheit von Eisenverbindungen die stark eingetrockneten Blutflecke mit Eisessig und hochkonzentrierter ätherischer Chloralhydratlösung digerieren und dann kräftig schütteln. Auf diese Weise geht der Blutfarbstoff in die ätherische Chloralhydratlösung über. Nachdem zuvor das halbe Volumen Wasser zugeführt worden war, wird von diesem Extrakt der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Natronlauge genau oder bis auf schwach saure Reaktion neutralisiert. Dabei bildet sich aber Chloroform, das durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt werden muss. Der Blutfarbstoff fällt in der neutralisierten Lösung aus und wird durch ein reines Filter abfiltriert.

Zu Täuschung führende Substanzen, die etwa noch vorhanden sein könnten (Eisensalze), werden auf diese Weise vom Blutfarbstoff getrennt, 1—2 mal mit Wasser ausgewaschen und der von störenden Substanzen befreite Blutfarbstoff wird in essigsäurehaltiger Ätherlösung der Guajakprobe unterworfen.

Auch diese Modifikation finde ich in der neuesten chemischen Fachliteratur nicht wiedergegeben; ich vermute, dass diese Modifikation in der Praxis schwer durchführbar ist; entweder ist wenig Substanz vorhanden, dann kann von so vielen Operationen und einem Sammeln des Niederschlages nicht die Rede sein; ist aber viel Substanz vorhanden, dann zieht man die Teichmann'sche oder vielleicht die spektralanalytische Methode vor. Diese Modifikation dürfte mehr für klinische als für forensische Zwecke dienlich sein.

Im jüngst erschienenen Handbuch von Dennstedt-Voigtländer wird bei Blutuntersuchungen auf Rost die Vitali'sche Modifikation angegeben: der Fleck wird mit Ammoniak befeuchtet, nach mehreren Stunden mit Wasser extrahiert; das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat muss frei von Ferroverbindungen sein. Wie vorzugehen ist, wenn diese

---

[1]) l. c.

sich trotzdem im Filtrat befinden, wird nicht angegeben. Die Unsicherheit der Methode, die demzufolge resultiert, und auf welche als erster Schaer im Jahre 1898 hinwies, ist bis 1906 nicht beseitigt worden.

Wenn ich sämtliche bisherige Ergebnisse zusammenfasse, glaube ich, dass nach dem heutigen Stande dieser Angelegenheit Blut in Gegenwart von Eisensalzen nach der Vitali'schen Modifikation zu untersuchen wäre, wobei jedoch im ammoniakalischen Filtrate keine Ferroverbindungen sein dürfen. Ich habe jedoch festgestellt, dass beim Befeuchten sogar von chemisch reinem Eisen mit Ammoniak in's ammoniakalische Filtrat derartige Ferroverbindungen übergehen, die sich genau wie Blutfarbstoff verhalten, also erst nach Terpentinölzusatz Guajaktinktur bläuen. Auf welche Weise dieser Übelstand behoben werden kann, und auf welche Weise der Blutfarbstoff neben den oben erwähnten Ferroverbindungen mittels der Guajakprobe erkannt werden kann, ist im experimentellen Teil dieser Arbeit angegeben.

Experimenteller Teil.

Da der aktive Bestandteil des Guajakharzes die Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$ ist, zog ich nach Doebner's Vorschlag vor, anstatt der alkoholischen Lösung des Guajakharzes, welches je nach der Provenienz mehr oder weniger Guajakonsäure enthalten kann, eine etwa 0,5-prozentige, alkoholische Lösung der Guajakonsäure zu verwenden. Mein Alkohol war 92-prozentig, und jeder Kubikzentimeter enthielt 0,005567 *g* von Merck's Guajakonsäure. Das Terpentinöl war nicht rektifiziert und war längere Zeit dem Einflusse der Luft und des Lichtes ausgesetzt.

I.

Zuerst sollte festgestellt werden, ob bei Anwendung von Essigsäure, Chloralhydrat und Ammoniak, also von Flüssigkeiten, die für die Guajakreaktion vorgeschlagen und angewendet werden, eine Lösung erhalten werden kann, in der derartige Ferroverbindungen vorhanden sind, die sich gegenüber Guajakonsäure wie Blutsubstanz verhalten, das heisst mit der Guajaklösung nicht direkt reagieren und erst nach Zusatz von Terpentinöl die Blaufärbung liefern. Demzufolge wurden folgende Versuche angestellt:

1. Rost (0,1 *g*) wurde durch Chloralhydrat extrahiert, mit Wasser verdünnt, filtriert und Guajakonsäure zugegeben. Ausser einer milchigen

Ausscheidung von Guajakonsäure war keine Färbung sichtbar. Nach Zusatz von Terpentinöl erschien schöne Blaufärbung.

2. Ähnlich verhielt sich reines Eisen, gleichfalls mit Chloralhydrat extrahiert.

3. Eisenblech (zirka 1 *qcm*), chemisch rein (Merck's), wurde mit 90-prozentiger Essigsäure 24 Stunden befeuchtet (nicht extrahiert). Nach Zusatz von Guajakonsäure wurde die Lösung etwas dunkler, eine sehr intensive Blaufärbung stellte sich nach Zusatz von Terpentinöl ein.

4. Als dasselbe Eisenblech mit Essigsäure begossen wurde, gab es zwar mit der Guajakonsäure keine Reaktion, aber auch nach Zusatz von Terpentinöl zeigte sich anstatt der Blaufärbung eine intensive ziegelrote Färbung. Der Unterschied zwischen dem Verhalten eines befeuchteten und begossenen Eisenbleches dürfte auf die Möglichkeit der Einwirkung der Luftbestandteile im ersten Falle, auf die Unmöglichkeit im zweiten Falle zurückzuführen sein.

5. Anstatt 90-prozentiger Essigsäure wurde zur Benetzung 10-prozentige verwendet; auch hier stellte sich die Reaktion nach Terpentinölzusatz ein.

6. Dasselbe gilt für 1-prozentige Essigsäure.

7. Dasselbe gilt für 0,1-prozentige Essigsäure mit dem Unterschied, dass die hier auftretenden Blaufärbungen was Intensität und Schönheit anbelangt, die vorhergehenden, bei denen konzentriertere Essigsäure verwendet war, weit überragten. Dieses Ergebnis erscheint deshalb merkwürdig, weil mit der Konzentration der Säure eine grössere Menge der Eisenionen in Lösung geht, und wenn die Guajakreaktion, welche durch Ferroverbindungen erst nach Zusatz von Terpentinöl zu Stande kommt, als eine kontaktchemische Reaktion aufzufassen ist (wobei als Katalysator die Ferroverbindungen fungieren), so wäre die Geschwindigkeit der Reaktion, also auch deren Intensität, der Menge des Katalysators proportional — was in diesem Falle nicht zutrifft. Ich habe diese scheinbare Anomalie bei anderer Gelegenheit gleichfalls genau beobachtet und werde bei nächster Gelegenheit deren Ursache aufzuklären trachten.

8. Schliesslich habe ich dasselbe chemisch reine Eisenblech mit konzentriertem Ammoniak befeuchtet, das Ammoniak an der Luft binnen 24 Stunden verdunsten lassen, das Blechstück mit Wasser abgespült und mit Guajakonsäure versetzt. Als nach 10' keine Reaktion zu sehen war, gab ich Terpentinöl zu und erblickte eine sehr schöne Blaufärbung.

Im Laufe der späteren Arbeit erschien es wichtig, diejenige Menge der Eisenverbindungen festzustellen, welche sich im filtrierten, ammoniakalischen Extrakt befinden können. Zu diesem Zwecke verdunstete ich derartige Extrakte und wog die Rückstände nach dem Ausglühen ab. Das höchste Gewicht des Rückstandes, welches ich bei Verwendung verschiedener Quantitäten Ammoniak und Eisenblech erhielt, betrug in Bezug auf 1 *cc* NH_3 0,000037 *g*.

Auf Grund obiger Tatsachen kann entschieden die Ansicht bestritten werden, dass sämtliche guajakbläuenden, anorganischen Substanzen die Reaktion vor Terpentinölzusatz hervorrufen und auf diese Weise deren Anwesenheit verraten; es können hingegen Schaer's Befürchtungen bestätigt werden, dass bei der Guajakreaktion Eisenverbindungen in die filtrierte Lösung hineingeraten können, die sich so wie der Blutfarbstoff verhalten und die Blaufärbung erst nach Terpentinölzusatz hervorrufen.

II.

Zu quantitativen Messungen des Einflusses derartiger Ferroverbindungen schienen mir die oben erhaltenen Lösungen nicht geeignet zu sein; deshalb wählte ich mir für diesen Zweck ein chemisch reines Ferrosalz, und zwar Merck's Ferroammonsulfat, dessen Lösung mit Guajakonsäure direkt nicht reagiert, sondern erst nach Zusatz von Terpentinöl.

Ich habe 2,0462 *g* dieses Salzes abgewogen, löste es in 250 *cc* Wasser; jeder Kubikzentimeter enthielt also 0,008185 *g* dieses Salzes, also 0,001169 *g* Fe in Ferroform. (Diese Lösung wird durch $\frac{FeSO_4}{1}$ bezeichnet werden).

In den Angaben über die Ausführung der Guajakreaktion ist über die Menge der anzuwendenden Guajakonsäure nirgends die Rede; es wird nur eine zirka 0,5-prozentige Lösung empfohlen, wobei jedoch überall betont wird, dass zu dieser Lösung nach Zusatz der geprüften Flüssigkeit so viel Wasser zugegeben werden soll, bis sich eine milchige Trübung einstellt.

Da ich festgestellt habe, dass zu 10 *cc* meiner alkoholischen Guajakonsäurelösung 21,8 *cc* Wasser zugegeben werden müssen, um eine Opaleszenz hervorzurufen, während erst nach Zugabe von 24 *cc* eine deutliche Ausscheidung der Säure beginnt, führte ich die unten angeführten Versuche auf die Weise aus, dass ich das abgemessene

Volum der Ferroammonsulfatlösung mit Wasser zu 3 *cc* Flüssigkeit verdünnte und zu dieser Lösung je 1 *cc* Guajakonsäure und Terpentinöl zusetzte.

Um die Abhängigkeit zwischen der Intensität der Reaktion und der Eisenmenge zu bestimmen, um ferner die Empfindlichkeitsgrenze festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

$FeSO_4$ in *cc*	H_2O in *cc*	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
3	—	1	1	ganz schwach. erscheint nach einigen Minuten
1	2	1	1	schwach
0,5	2,5	1	1	stark
0,1	2,9	1	1	ausserordentlich stark
0,05	3	1	1	

Was die Intensität der Reaktion anbelangt, so fand ich — wie bei jeder Reaktion ersichtlich — dass bei Anwendung von grösseren Quantitäten Ferrosalz die Färbungen um vieles weniger intensiv sind als bei Anwendung kleinerer Mengen. Es ist also hier wieder dasselbe Verhältnis, welches sich bei der Einwirkung von konzentrierter und verdünnter Essigsäure auf Eisen und der Wirkungsfähigkeit des erhaltenen Produktes gegenüber Guajakonsäure zeigte. Ich glaube, dass sowohl in diesem wie auch in jenem Fall nur eine aliquote Menge der gesamten Substanz als fördernder Katalysator, respektive Sauerstoffüberträger, zur Wirkung kommt; der Überschuss kommt nicht zur Wirkung und beeinflusst das erste Reaktionsprodukt ungünstig; diese sekundäre Wirkung könnte mit der Fähigkeit dieser Substanzen, reduzierend wirken zu können, in Verbindung stehen.

Um mich zu überzeugen, ob bei Anwendung noch kleinerer Substanzmengen die Intensität der Reaktion zunimmt, verdünnte ich die ursprüngliche Lösung 25-fach und 125-fach. (Diese Lösungen werden durch $\frac{FeSO_4}{25}$ und $\frac{FeSO_4}{125}$ bezeichnet werden.) Ich erhielt also Lösungen, die in 1 *cc* 0,00004276 *g*, respektive 0,000008554 *g* Fe in Ferroform enthielten. Mit diesen Lösungen wurden folgende Versuche ausgeführt:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	H_2O in *cc*	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
0.1	$^1/_{25}$	3	1	1	ersichtlich aber schwächer als bei Anwendung von $0{,}05 \frac{FeSO_4}{1}$
0,1	$^1/_{125}$	3	1	1	keine
0,2	$^1/_{125}$	3	1	1	sichtbare Grünfärbung

Aus diesen beiden Tabellen resultiert:

1. Dass die maximale Reaktionsintensität bei Anwendung obiger Reagenzienmengen zwischen 0,05 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ und 0,1 *cc* $\frac{FeSO_4}{25}$ liegt. Oberhalb und unterhalb dieses Maximums sind die Reaktionen schwächer.

2. Dass die minimale Eisenmenge, die im Stande ist, eine Reaktion hervorzurufen, mehr als 0,000002 *g* Eisen in Ferroform betragen muss.

3. Dass diese schwächste Reaktion noch ersichtlich ist, wenn obige 0,000002 *g* Fe in 5 *cc* Flüssigkeit sich befinden, was einer Verdünnung von 1 : 2,500,000 entspricht.

III.

An die Lösung meines Arbeitszieles wollte ich auf die Weise herantreten, dass ich dem Systeme eine Substanz beifügte, welche die sauerstoffübertragende Kraft der Ferroverbindungen lähmen sollte, ohne diejenige des Hämoglobins merkbar zu beeinträchtigen. Da anorganische Säuren überhaupt vernichtend auf die Guajakreaktion wirken, glaubte ich die oben erwähnte Wirkung mit einer schwachen organischen Säure, beispielsweise mit Zitronensäure $C_6H_8O_7$ erzielen zu können: Petit und Meyer[1]) sprechen schon von einer lähmenden Wirkung gegenüber Eisenchlorid.

Um quantitative Versuche über die Einwirkung der Zitronensäure auf das Eisenammonsulfat in Gegenwart von Guajakonsäure und Terpentinöl anzustellen, wurden die früher bereiteten Lösungen des Eisensalzes in drei Konzentrationen ($^1/_1$, $^1/_{25}$, $^1/_{125}$) gebraucht; ferner wurden 36,5847 *g*

[1]) l. c.

reinster Zitronensäure ($C_6H_8O_7 + H_2O$) (Merck's) in 200 *g* Wasser gelöst: ausserdem wurde noch eine 25-fach verdünnte Lösung gebraucht $\left(\frac{C_6H_8O_7}{25}\right)$. Jeder *cc* der Zitronensäurelösung enthielt also 0,18298 *g* Substanz; jeder *cc* der $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ 0,0073 *g*.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	H_2O in *cc*	$C_6H_8O_7$ in *cc*	Konzentration	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
1	1/1	2	1	1/1	1	1	keine
1	„	2	0,5	„	1	1	„
1	„	2	0,2	„	1	1	„
2	„	1	1	„	1	1	„
3	„	~	1	„	1	1	„
3	„	~	1	1/25	1	1	„
4	„	~	1	„	1	1	„

Da jedoch, wie festgestellt wurde, die Intensität der Färbung sich umgekehrt proportional zur Eisenmenge verhält, wurden Versuche mit kleineren Eisenmengen angestellt, und zwar:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	H_2O in *cc*	$C_6H_8O_7$ in *cc*	Konzentration	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
0,5	1/1	2.5	1	1/1	1	1	keine
0,1	„	3	1	„	1	1	„
0.1	„	3	0,5	„	1	1	„
0.1	„	3	0.2	„	1	1	beginnt

Um die Zitronensäure-Menge genauer festzustellen, wurde die $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ herangezogen:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	H_2O in *cc*	$C_6H_8O_7$ in *cc*	Konzentration	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
0,1	1/1	2	1	1/25	1	1	schwach, aber sichtbar
0,1	1/1	2	3	„	1	1	„
0.1	1/1	2	5	„	1	1	sehr schwach
0,1	1/1	2	6	„	1	1	keine

Hieraus ist ersichtlich, dass in den Grenzen zwischen 0,1—4 *cc* Ferrosalzlösung, die zur Vernichtung des Ferrosalzes nötige Menge Zitronensäure von der Intensität der Reaktion abhängt, die hervorgerufen wäre, wenn keine Zitronensäure vorhanden wäre. Da jedoch die Intensität der Reaktion bei Anwendung von 3,2 und 1 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ um vieles schwächer ist als bei 0,1 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$, liegt auch die Menge der lähmenden Zitronensäure für 3 und sogar 4 *cc* $FeSO_4$ unterhalb 1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$, während für 0,1 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ 6 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ nötig sind. Aber ähnlich wie die Intensität der Reaktion nur bis zu einer gewissen Grenze mit der Verkleinerung der Substanzmenge wächst, ähnlich wächst die Menge der lähmenden Zitronensäure auch bis zu einer gewissen Grenze, ausserhalb welcher sie immer kleiner wird; dies ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	H_2O in *cc*	$C_6H_8O_7$ in *cc*	Konzentration	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
0,1	1/25	3	2	1/25	1	1	positiv
0,1	„	3	3	„	1	1	negativ
0,2	1/125	3	0,5	„	1	1	„

Als Ergebnis dieses Abschnittes kann gesagt werden: Wenn die Guajakreaktion durch 0,0047 *g* Eisen in Ferroform oder durch eine kleinere Menge hervorgerufen werden sollte, kann man durch Zugabe von 0,044 *g* $C_6H_8O_7$ bewirken, dass die Reaktion nicht zum Vorschein kommt. Dass bei der Schönbein-van Deen'schen Reaktion durch das Befeuchten eines Blutfleckens mit Ammoniak grössere Mengen Ferrosalzes nicht in Betracht kommen können, wurde im I. Abschnitte bewiesen.

IV.

Es sollte nun festgestellt werden, wie sich eine Hämoglobinlösung unter denselben Umständen verhält. Es wurden deshalb 3,3972 *g* Hämoglobin (Merck's) zum Liter gelöst und zuerst die Empfindlichkeit der Reaktion bei Anwendung von 1 *cc* Guajakonsäure und 1 *cc* Terpentinöles bestimmt.

Da die grösste Zitronensäure-Menge, die zur Lähmung der Reaktion der Ferrosalze nötig war, 6 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ betragen hat, und ich damit rechnen musste, dass bei späteren Versuchen mit Gemischen von Eisensalz und Hämoglobin dieses Volum zuzugeben sein wird, verdünnte ich — um dieselben Konzentrationsverhältnisse auch bei der Empfindlichkeitsbestimmung beizubehalten — stets das angewandte Hämoglobinvolumen zu 6 *cc* mit reinem Wasser. So wurde festgestellt, dass bei Anwendung von 1 *cc* Guajakonsäure und 1 *cc* Terpentinöles die Empfindlichkeitsgrenze bei 0,2 *cc* Hämoglobinlösung liegt. Es entspricht dies 0,000679 *g* Hämoglobin in 8 *cc* Flüssigkeit, also einer Verdünnung von 1 : 12000.

Nun wurden Versuche angestellt, um festzustellen, wie die Empfindlichkeit der Reaktion durch Gegenwart von 6 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ beeinflusst wird; es war jedoch auch in diesem Fall bei 0,2 *cc* derselben Hämoglobinlösung der Anfang der Reaktion zu sehen.

Als Ergebnis dieses Abschnittes kann gesagt werden:

1. Das Minimum des Hämoglobins, welches die Guajakreaktion bei Anwendung von 1 *cc* Guajakonsäure und 1 *cc* Terpentinöles hervorzurufen im Stande ist, beträgt 0,000679 *g* Hämoglobin in einer Verdünnung von 1 : 12000.

2. Bei Anwendung von 0,000679 g Hämoglobin erscheint die Reaktion trotz der Anwesenheit von 0,044 *g* Zitronensäure.

V.

Nachher wurde die Versuchsanordnung so gewählt, dass neben Hämoglobin Ferrosalz vorhanden war, wie dies bei Untersuchung von Blut auf Rost der Fall sein kann. Und es wurden demzufolge Gemische von Hämoglobin und Ferrosalz vorbereitet, welche mit 6 *cc* $C_6H_8O_7$ versetzt wurden; in einem parallelen Versuch wurde das Hämoglobin ausgeschaltet und dieselbe Ferrosalzmenge mit derselben Menge $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ versetzt. Nun sollte nach Zusatz von Guajakonsäure und Terpentinöl nur in Gegenwart des Hämoglobins die Guajakreaktion eintreten, wenn diese Modifikation brauchbar sein sollte, und wenn die Resultate, welche separat für's Ferrosalz und separat für's Hämoglobin richtig waren,

auch für Gemische beider Substanzen anwendbar wären. Es wurde zuerst mit 0,1 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ angefangen, weil diese Eisensalzmenge die stärkste Reaktion verursachte und am meisten Zitronensäure zur Lähmung der Reaktion benötigte; nebenbei wurden 0,2 *cc* Hämoglobinlösung verwendet, weil dies das Minimum ist, welches in diesen Verhältnissen überhaupt die Guajakreaktion gibt. In späteren Versuchen wurden die Quantitäten des Ferrosalzes und des Hämoglobins geändert.

$C_6H_8O_7$ in *cc*	$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	Hämoglobin in *cc*	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
6	0,1	1/1	0,2	1	1	positiv
6	0.1	„	—	1	1	negativ
6	0,2	„	0,2	1	1	positiv
6	0,2	„	—	1	1	negativ
6	0,25	„	0,2	1	1	positiv
6	0,25	„	—	1	1	negativ
6	0,1	„ + 2,5 *cc* H_2O	0,5	1	1	positiv
6	0,1	„ + 3 *cc* H_2O	—	1	1	negativ
6	0,3	1/125	0,2	1	1	positiv
6	0,4	1/1	0,2	1	1	fast keine
6	0,4	„	—	1	1	keine

Aus den zwei letzten Versuchen ist ersichtlich, dass bei Anwendung grösserer Ferrosalzmengen die Reaktion trotz der Anwesenheit des Hämoglobins negativ ausfällt. Die Ursache davon ist in der Wechselwirkung zwischen Ferrosalz und Hämoglobin zu suchen. So gaben zum Beispiel 0,5 *cc* Hämoglobinlösung und 1 *cc* $FeSO_4$, obwohl keine Zitronensäure zugegeben wurde, keine richtige Guajakreaktion. Wenn jedoch die Menge des Hämoglobins so gross ist, dass die anwesende Ferrosalz-Menge nicht mit der ganzen Hämoglobinmenge reagieren kann, so fällt die Reaktion positiv aus.

Es wurden also in diesem Abschnitte folgende Resultate erzielt:

1. Wenn neben Hämoglobin Eisensalze im Überschuss sind, kann zufolge der Wechselwirkung beider Substanzen die Guajakreaktion trotz der Anwesenheit des Hämoglobins negativ ausfallen. Ich betone dies deshalb, weil die Ansicht sehr verbreitet ist, dass der negative Ausfall der Guajakreaktion für die Abwesenheit des Hämoglobins beweisend ist.

2. Je mehr von den Eisensalzen im Systeme vorhanden ist, desto mehr Hämoglobin muss man haben, um trotz der Anwesenheit der Eisensalze

eine positive Guajakreaktion zu erzielen. Es ist demnach die Empfindlichkeit der Hämoglobinguajakreaktion in Gegenwart der Eisensalze von der Menge der vorhandenen Eisensalze abhängig.

Ich betone jedoch hier ausdrücklich, dass bei der Vitali'schen Modifikation in die filtrierte Lösung nur so viel Ferrosalz übergeht, dass dessen Gewicht unterhalb 0,000292 *g* Eisen in Ferroform beträgt. Es ist dies also eine Menge von Ferrosalz, neben der 0,000679 *g* (also das Minimum) Hämoglobin die Guajakreaktion hervorruft, aber gleichzeitig eine Menge, deren Wirkungsfähigkeit durch 6 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ gelähmt wird, wodurch ganz freies Feld für die Wirkungsfähigkeit des Hämoglobins gelassen wird.

VI.

Wenn auf Grund obiger Ergebnisse anzugeben wäre, wie man verfahren soll, um Blut auf Rost oder Eisen auch in Anwesenheit von Ferroverbindungen unzweideutig nachzuweisen, dürfte diese Angabe meinen Erfahrungen nach lauten:

Das Corpus delicti wird mit 1 *cc* konzentriertem Ammoniak befeuchtet, in einem flachen Porzellantiegel wird das Ammoniak während 24—48 Stunden bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen; dann wird der Verdunstungsrückstand mit 3—4 *cc* Wasser aufgenommen, durch einige Stunden extrahiert, filtriert; zum Filtrat werden 6 *cc* Zitronensäure (in dessen jedem Kubikzentimeter 0,0073 *g* $C_6H_8O_7 + H_2O$ gelöst sind) und 1 *cc* einer 0,5-prozentigen alkoholischen Guajakonsäurelösung zugegossen; nach Zugabe von 1 *cc* ozonisierten Terpentinöles wird kräftig geschüttelt. Wenn aus dem Untersuchungsobjekt mehr als 0,0007 *g* Hämoglobin in Lösung gegangen sind, erscheint eine positive Guajakreaktion und sie ist trotz der Anwesenheit der Ferrosalze nur dem Hämoglobin zuzuschreiben.

VII.

Ich glaubte bessere Resultate erhalten zu können, wenn ich die Mengen der Reagenzien, das heisst der Guajakonsäure und des Terpentinöls ändern würde. Es ist mir nämlich aufgefallen, dass einerseits nirgends von den anzuwendenden Quantitäten die Rede ist, andrerseits dass ich zu einer Empfindlichkeit der Blutreaktion in einer Verdünnung von 1:12000 gekommen bin, während Dennstedt-Voigtländer[1]) sie

[1]) l. c.

auf 1:6000 angeben und Otto[1]) Vitali's Ergebnis mit 1:100,000,000,000 (!!) angibt. Ich unterzog daher einer Prüfung. wie nachstehende Mengen von Terpentinöl und Guajakonsäure die Reaktion beeinflussen.

VIII.

Die Menge des Terpentinöles scheint für die Blutguajakreaktion von keiner Bedeutung zu sein; sie beeinträchtigt die Empfindlichkeit nur durch das Volumen. Wenn zum Beispiel die Gesamtflüssigkeitsmenge ohne Terpentinöl 9 *cc* beträgt und zum Hervortreten der Reaktion in Gegenwart von 1 *cc* Terpentinöl a *g* Hämoglobin nötig sind, so müssen 2a *g* Hämoglobin verwendet werden, wenn 11 *cc* Terpentinöl zugegossen wurden. Demzufolge habe ich in den weiteren Versuchen stets je 1 *cc* Terpentinöl für die Guajakreaktion verwendet.

Es zeigte sich später, dass die Empfindlichkeit der Blutguajakreaktion desto grösser ist, je klarer die Gesamtflüssigkeit ist. Da grössere Mengen von Terpentinöl eine stärkere Emulsion verursachen als kleinere, erschien auch aus diesem Grunde die Anwendung kleinerer Terpentinölmengen zweckmässiger.

IX.

Bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ erhielt ich folgende Resultate:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
1	1/1	5	1	stark
0,5	„	5	1	„
0.2	„	5	1	sehr stark
0.4	1/25	5	1	stark
0.2	„	5	1	schwach
0,1	„	5	1	keine
0,5	1/125	5	1	-

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt also bei 0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{25}$, welche 0,0000085 *g* Eisen in Ferroform enthielten. Die gesamte Flüssigkeitsmenge betrug 6,5 *cc*, die Reaktion erschien also in einer Verdünnung von 1:760000. Wenn wir dieses Resultat mit dem Resultat ver-

[1]) l. c.

gleichen, welches bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ erzielt wurde, sehen wir, dass die Empfindlichkeit der Guajakreaktion, welche durch Ferrosalze hervorgerufen wurde, vierfach kleiner wird, sobald anstatt 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ 5 *cc* verwendet werden.

Auch die lähmende Menge der Zitronensäure war in diesem Fall kleiner als bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$. Für Mengen bis 0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ war 0,1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ ausreichend; für 1 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ war 1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ zu viel. Die Menge der Zitronensäure, die zur Lähmung der Wirkungsfähigkeit noch grösserer Eisenmengen nötig wäre, wurde von mir nicht untersucht, da bei der Vitali'schen Modifikation kleinere Mengen in die Lösungen hereingeraten können als diejenigen, die in 0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ enthalten sind.

X.

Die Empfindlichkeit der Reaktion bei Anwendung von 5 *cc* Guajakonsäure konnte mit der Hämoglobinlösung nicht festgestellt werden, denn noch 0,1 *cc* gab intensive Färbung; daher wurde die Lösung 10-fach verdünnt $\left(\frac{Häm.}{10}\right)$ und dann als Empfindlichkeitsgrenze auf die früher beschriebene Weise 0,5 *cc* $\frac{Häm.}{10}$ bestimmt. Es entspricht dies 0,00017 *g* Hämoglobin in 6,5 *cc* Flüssigkeit, also einer Verdünnung von 1 : 40000. Bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ wächst die Empfindlichkeit der Blutguajakreaktion um mehr als das Dreifache der Empfindlichkeit, die bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ zu erzielen war.

XI.

Nun wurde wieder die Versuchsanordnung so gewählt, dass neben Hämoglobin auch Ferrosalzlösung vorhanden war, wie dies bei Untersuchung von Blut auf Rost der Fall sein kann. Es wurden mit je 0,1—0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ verschiedene Mengen Hämoglobin gemischt, dazu 0.1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$, 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ und 1 *cc* Terpentinöl zugegeben und der Verlauf der Reaktion beobachtet. Bei Anwesenheit von 0,1 *cc*

auf 1:6000 angeben und Otto[1]) Vitali's Ergebnis mit 1:100,000,000,000 (!!) angibt. Ich unterzog daher einer Prüfung, wie nachstehende Mengen von Terpentinöl und Guajakonsäure die Reaktion beeinflussen.

VIII.

Die Menge des Terpentinöles scheint für die Blutguajakreaktion von keiner Bedeutung zu sein; sie beeinträchtigt die Empfindlichkeit nur durch das Volumen. Wenn zum Beispiel die Gesamtflüssigkeitsmenge ohne Terpentinöl 9 *cc* beträgt und zum Hervortreten der Reaktion in Gegenwart von 1 *cc* Terpentinöl a *g* Hämoglobin nötig sind, so müssen 2a *g* Hämoglobin verwendet werden, wenn 11 *cc* Terpentinöl zugegossen wurden. Demzufolge habe ich in den weiteren Versuchen stets je 1 *cc* Terpentinöl für die Guajakreaktion verwendet.

Es zeigte sich später, dass die Empfindlichkeit der Blutguajakreaktion desto grösser ist, je klarer die Gesamtflüssigkeit ist. Da grössere Mengen von Terpentinöl eine stärkere Emulsion verursachen als kleinere, erschien auch aus diesem Grunde die Anwendung kleinerer Terpentinölmengen zweckmässiger.

IX.

Bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ erhielt ich folgende Resultate:

$FeSO_4$ in *cc*	Konzentration	$C_{20}H_{24}O_5$ in *cc*	Terpentinöl in *cc*	Reaktion
1	1/1	5	1	stark
0,5	„	5	1	„
0.2	„	5	1	sehr stark
0,4	1/25	5	1	stark
0.2	„	5	1	schwach
0,1	„	5	1	keine
0,5	1/125	5	1	„

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt also bei 0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{25}$, welche 0,0000085 *g* Eisen in Ferroform enthielten. Die gesamte Flüssigkeitsmenge betrug 6,5 *cc*, die Reaktion erschien also in einer Verdünnung von 1:760000. Wenn wir dieses Resultat mit dem Resultat ver-

[1]) l. c.

gleichen, welches bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ erzielt wurde, sehen wir, dass die Empfindlichkeit der Guajakreaktion, welche durch Ferrosalze hervorgerufen wurde, vierfach kleiner wird, sobald anstatt 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ 5 *cc* verwendet werden.

Auch die lähmende Menge der Zitronensäure war in diesem Fall kleiner als bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$. Für Mengen bis 0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ war 0,1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ ausreichend; für 1 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ war 1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ zu viel. Die Menge der Zitronensäure, die zur Lähmung der Wirkungsfähigkeit noch grösserer Eisenmengen nötig wäre, wurde von mir nicht untersucht, da bei der Vitali'schen Modifikation kleinere Mengen in die Lösungen hereingeraten können als diejenigen, die in 0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ enthalten sind.

X.

Die Empfindlichkeit der Reaktion bei Anwendung von 5 *cc* Guajakonsäure konnte mit der Hämoglobinlösung nicht festgestellt werden, denn noch 0,1 *cc* gab intensive Färbung; daher wurde die Lösung 10-fach verdünnt $\left(\frac{Häm.}{10}\right)$ und dann als Empfindlichkeitsgrenze auf die früher beschriebene Weise 0,5 *cc* $\frac{Häm.}{10}$ bestimmt. Es entspricht dies 0,00017 *g* Hämoglobin in 6,5 *cc* Flüssigkeit, also einer Verdünnung von 1:40000. Bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ wächst die Empfindlichkeit der Blutguajakreaktion um mehr als das Dreifache der Empfindlichkeit, die bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ zu erzielen war.

XI.

Nun wurde wieder die Versuchsanordnung so gewählt, dass neben Hämoglobin auch Ferrosalzlösung vorhanden war, wie dies bei Untersuchung von Blut auf Rost der Fall sein kann. Es wurden mit je 0,1—0,2 *cc* $\frac{FeSO_4}{1}$ verschiedene Mengen Hämoglobin gemischt, dazu 0,1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$, 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ und 1 *cc* Terpentinöl zugegeben und der Verlauf der Reaktion beobachtet. Bei Anwesenheit von 0,1 *cc*

Hämoglobin, respektive 1 *cc* $\frac{\text{Häm.}}{10}$ versagte die Reaktion (obwohl deren Empfindlichkeitsgrenze in Abwesenheit des Ferrosalzes niedriger liegt); waren jedoch 0,2 *cc* Hämoglobin, respektive 2 *cc* $\frac{\text{Häm.}}{10}$ zugegeben, so erschien die Reaktion positiv, und sie war nur der Anwesenheit des Hämoglobins zuzuschreiben.

XII.

Als Beweis für die Richtigkeit obiger Schlüsse können folgende Versuche dienen:

1. Ein Stück Eisenblech wurde mit 1 *cc* konzentriertem Ammoniak befeuchtet, in einem geräumigen Porzellantiegel 48 Stunden bei Zimmertemperatur ruhig stehen gelassen, damit das Ammoniak verdunstet, mit 4 *cc* Wasser angerührt, wieder durch einige Stunden stehen gelassen, filtriert, auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ und 1 *cc* Terpentinöl zugegossen. Nach einigen Minuten erschien eine schöne Guajakreaktion.

2. Mit einem andern Stück Eisenblech führte ich dieselbe Prozedur aus; vor dem Zugiessen der Guajakonsäure wurden 0,1 *cc* $\frac{C_6H_8O_7}{25}$ zugegossen. Die Reaktion blieb aus.

3. Ein anderes Stück Eisenblech, zu welchem 0,2 *cc* Hämoglobinlösung zugegeben wurden, habe ich auf dieselbe Weise wie unter (2) behandelt; trotz des Zitronensäure-Zusatzes erschien die Guajakreaktion.

Dieselben Resultate wurden auch bei Anwendung von Rost erzielt. Unter anderen wurde auch Rost verwendet, der von Laboratoriumsgegenständen abgekratzt war; ich betone es deshalb, weil im Laboratoriumsrost die Anwesenheit der gegenüber Guajakonsäure am stärksten wirkenden Eisensalze möglich ist.

XIII.

Da bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ die Empfindlichkeit der Guajakreaktion, die durch Hämoglobin hervorgerufen wurde, wächst, während gleichzeitig die Empfindlichkeit der Guajakreaktion, die durch Ferroverbindungen hervorgerufen wurde, sich vermindert, ist für diese Reaktion stets eine grössere Menge Guajakonsäure zu verwenden.

Auf Grund sämtlicher bisherigen Ergebnisse schlage ich für die Untersuchung von Blut auf Eisen oder Rost

auch in Gegenwart von Ferrosalzen, folgendes Verfahren vor: Das Corpus delicti wird in einem Porzellantiegel mit 1 *cc* konzentriertem Ammoniak befeuchtet und längere Zeit (24—48 Stunden) bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis das Ammoniak verdunstet ist; nachher werden 3—4 *cc* Wasser zugegossen, einige Stunden extrahiert, filtriert und im Wasserbade zu einem ganz kleinen Volumen abgedampft; nachher wird 0,15 *cc* einer 1-prozentigen Zitronensäure-Lösung zugegossen und mit 5 *cc* einer 0,5-prozentigen alkoholischen Guajakonsäure-Lösung und 1 *cc* ozonisiertem Terpentinöl vermischt und geschüttelt; sind wenigstens 0,0007 *g* Hämoglobin in Lösung gegangen, so erscheint eine positive Guajakreaktion, und sie ist mit Ausschluss der Ferrosalze dem Hämoglobin zuzuschreiben.

XIV.

Zu dem oben Gesagten hätte ich noch folgende Bemerkungen hinzuzufügen:

Als positive Guajakreaktion habe ich die Färbung der Flüssigkeit unter der Terpentinölschicht betrachtet, welche sich binnen 10′ gezeigt hat. Grünliche Flocken in der Terpentinölschicht sind nicht zu beachten.

Was die Gemische der Ferrosalze, der Zitronensäure und des Hämoglobins anbelangt, bemerke ich, dass bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ jene Gemische immer trüb und undurchsichtig waren; bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ war das Gemisch von Zitronensäure, Ferrosalz und Hämoglobin durchsichtig, während dasselbe Gemisch ohne Hämoglobin undurchsichtig war. Wenn wir uns nun erinnern an die merkwürdigen Veränderungen der Reaktionsempfindlichkeit (also bei der Guajakreaktion auch Reaktionsgeschwindigkeit) [1]) mit der Vermehrung der angewandten alkoholischen Guajakonsäurelösung, wirft sich die Vermutung auf, dass die grössere Menge der Guajakonsäurelösung nicht chemisch einwirkt, sondern als derjenige Faktor mitwirkt, der das ganze Gemisch durchsichtig macht; darum wächst bei Anwendung von 5 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ die Empfindlichkeit der Guajakreaktion, welche durch das Hämoglobin

[1]) Die Oxydation der Guajakonsäure zu Guajakblau vollzieht sich bei Sauerstoffzutritt von selbst, auch ohne Hämoglobin und ohne Eisenverbindungen, jedoch so langsam, dass eine Blau-Färbung nicht wahrzunehmen ist.

hervorgerufen wurde, weil dabei das Gemisch durchsichtig ist (bei Anwendung von 1 *cc* $C_{20}H_{24}O_5$ war es undurchsichtig), und darum vermindert sich die Empfindlichkeit der Reaktion, welche durch Ferrosalze hervorgerufen wurde.

Die Durchsichtigkeit des Gemisches kann darum günstig auf den Reaktionsverlauf einwirken, weil in einem einphasigen System die Reaktion schneller verlaufen kann als in einem zweiphasigen, und andererseits sind im undurchsichtigen Gemische Bestandteile in festem Zustande ausgeschieden, in welchem dieselben reaktionsunfähiger sind als in Lösung.

Eine ausserordentliche Reaktionsgeschwindigkeit in einem einphasigen System lässt sich sehr gut beobachten, bei Anwendung von Eisenchlorid und alkoholischer Guajakonsäure-Lösung. Zu 1 *cc* Guajakonsäure-Lösung wurde 0,1 *cc* $FeCl_3$ (= 0,007 *g*) zugegeben; gleich im ersten Momente war eine sehr schöne, dichroistische Flüssigkeit zu sehen, die im durchfallenden Lichte rubinrot, im auffallenden indigoblau gefärbt erschien; aber nach 1—2′ änderten sich die Färbungen; im durchfallenden Lichte wurde sie grün, im auffallenden braun; nach Verlauf einer weiteren Minute war eine einheitliche hellbraune Färbung zu sehen, welche nach kurzer Zeit in weingelb umschlug. Das ganze Farbenspiel dauerte 5—6′ und ich glaube, dass dies eine gewöhnliche Guajakreaktion war, die sehr schnell verlaufen ist. Da ich eine derartige Beschreibung der Guajakreaktion nirgends angetroffen habe, glaube ich an dieser Stelle ihr einige Worte widmen zu können.

In der letzten Ausgabe von Otto's Handbuch ist auf S. 249 die Bemerkung zu finden, dass die Guajakreaktion mit gefaultem, 2 Monate altem Blut zu erhalten wäre. Dazu kann ich bemerken, dass ich auch nach 4 Monaten mit einem derartigen Blute die Guajakreaktion ausgeführt habe, wobei festgestellt wurde, dass sogar die Empfindlichkeit der Reaktion keine Einbusse erlitten hatte.

Es wird überall darauf Gewicht gelegt, dass die Guajaktinktur knapp vor Gebrauch frisch hergestellt wird; dies gilt jedoch wahrscheinlich für eine alkoholische Lösung des Guajakharzes. Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung der Guajakonsäure erscheint mir dies nicht notwendig zu sein. Ich habe 20 *cc* meiner alkoholischen Guajakonsäurelösung in einem Becherglase 2 Monate aufbewahrt, wobei das Becherglas lose mit einem Trichter bedeckt war, um die

Flüssigkeit vor Staub, nicht aber vor Luftzutritt zu schützen; nach 2 Monaten blieben nur 5 *cc* der Lösung übrig; ich verdünnte dieselben mit 15 *cc* Alkohol und habe festgestellt, dass die Reaktionsempfindlichkeit nicht vermindert wurde.

XV.

Nachdem eine Methode zur Prüfung auf Hämoglobin angegeben wurde, die ermöglicht, dasselbe neben solchen Ferroverbindungen nachzuweisen, welche — ähnlich wie das Hämoglobin selbst — die Guajaktinktur erst nach Zugabe des Terpentinöles bläuen, möchte ich einige Bemerkungen hinzufügen, welche den Nachweis des Hämoglobins neben derartigen Eisenverbindungen betreffen, welche vor dem Terpentinölzusatz mit der Guajaktinktur reagieren. Es kann zwar die Eisenguajakreaktion mit der Blutguajakreaktion nicht verwechselt werden, weil sich die Eisenreaktion rechtzeitig verrät; wie jedoch in einem derartigen Falle vorzugehen ist, um trotz der Anwesenheit der Eisenverbindungen das Hämoglobin mittels der Guajakprobe nachzuweisen. — darüber schweigt die Literatur.

Als Ergänzung meiner Arbeit habe ich deshalb einige Versuche ausgeführt um den Einfluss der Zitronensäure auf eine derartige Reaktion zu charakterisieren.

Es wurden 7 *g* Eisenchlorid im Liter gelöst, ausserdem wurde eine 10-fach verdünntere Lösung gebraucht $\left(\frac{Fe\,Cl_3}{10}\right)$. Da im IV. Abschnitte bewiesen wurde, dass 1 *cc* $\frac{C_6\,H_8\,O_7}{25}$ die Empfindlichkeit der Hämoglobinreaktion nicht vermindert, untersuchte ich, wie dieselbe Menge Zitronensäure die Guajakreaktion, welche durch Eisenchlorid hervorgerufen wird, beeinflusst. Ich habe mich überzeugt, dass das dunkelblaue Gemisch von $C_{20}\,H_{24}\,O_5 + Fe\,Cl_3$ durch Zugabe von 1 *cc* $\frac{C_6\,H_8\,O_7}{25}$ entfärbt wird, und dass nach Zugabe von 1 *cc* Terpentinöl die Reaktion nicht zum Vorschein kommt.

Bei Anwendung einer ungenügenden Menge von Zitronensäure kann es vorkommen und ist es mir tatsächlich vorgekommen, dass dies blaue Gemisch entfärbt wurde, dass aber nach Zusatz von Terpentinöl die Reaktion sich wieder zeigte; die angewandte Zitronensäure-Menge war zu klein, um die Reaktion zu lähmen, welche nach Zusatz des Terpentinöls eintrat.

Bei Versuchen, bei welchen künstliche Gemische von Eisenchlorid und Hämoglobin verwendet wurden, versagte die Reaktion nie, so lange das Eisenchlorid im Vergleich zum Hämoglobin nicht in einem derartigen Überschusse war, dass das ganze Hämoglobin mit dem Eisenchlorid in Verbindung trat und kein Überschuss zurückblieb, um die Guajakreaktion hervorzurufen; in einem derartigen Fall war keine Reaktion zu sehen; wir haben also hier analoge Verhältnisse wie die, welche im VI. Abschnitte beschrieben wurden.

Man könnte also in der Praxis im Falle, wo man Extrakte erhält, welche Guajaktinktur vor Terpentinölzusatz bläuen, folgendermafsen verfahren:

Man bereitet sich einen analogen Extrakt aus einer benachbarten ganz ähnlichen Stelle, an der kein Blut vermutet wird, welche jedoch dieselben Bestandteile enthalten soll, welche die blutverdächtige Stelle hat. Zu diesem zweiten Extrakt werden 5 *cc* einer 0,5-prozentigen Guajakonsäurelösung zugegeben, und nach dem Erscheinen der Guajakreaktion wird so viel einer 1-prozentigen Citronensäurelösung zugegossen, dass die Reaktion verschwindet — und trotz eines Zusatzes von Terpentinöl nicht erscheint. Nachher wird zum Extrakt des blutverdächtigten Fleckens dieselbe Menge Zitronensäure zugegeben, und wenn nach Zusatz von Terpentinöl die Guajakreaktion erscheint, ist sie mit Ausschluss der Ferroverbindungen dem Hämoglobin zuzuschreiben.

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Es wurde festgestellt, dass bei Anwendung der heutigen Extraktionsmittel für die Guajakreaktion in die filtrierte Lösung solche Ferroverbindungen übergehen können, welche — wie Hämoglobin — die Guajakreaktion erst nach Zusatz des Terpentinöles hervorrufen.

2. Es wurde festgestellt, dass die Intensität der Guajakreaktion nur bis zu einer gewissen Grenze mit der Menge der Ferroverbindungen wächst, ausserhalb deren sich die Intensität umgekehrt proportional der angewandten Eisenmenge verhält.

3. Es wurde festgestellt, dass bei Anwendung von 1 *cc* einer 0,5-prozentigen alkoholischen Guajakonsäurelösung 0,000002 *g* Eisen in Ferroform in einer Verdünnung von 1:2,500,000 die Guajakreaktion hervorzurufen im Stande ist.

4. Es wurde festgestellt, dass durch Zugabe von 0,044 *g* kristallisierter Zitronensäure eine Lähmung der Guajakreaktion herbeigeführt

werden kann, welche durch diejenige Menge Ferrosalz hervorgerufen wird, die bei Anwendung der Vitali'schen Modifikation sich neben Hämoglobin finden kann.

5. Es wurde festgestellt, dass bei Anwendung von 1 *cc* 0,5-prozentiger alkoholischer Guajakonsäurelösung 0,000679 *g* Hämoglobin in einer Verdünnung von 1 : 12000 die Guajakreaktion hervorzurufen im Stande ist.

6. Es wurde festgestellt, dass 0,044 *g* Zitronensäure bei Anwendung dieser Reagenzienmengen auf die Empfindlichkeit der Hämoglobinreaktion ohne Einfluss ist.

7. Es wurde eine Methode angegeben, wie durch Zugabe von 0,044 *g* Zitronensäure bei der Anwendung von 1 *cc* obiger Guajakonsäurelösung Hämoglobin neben Ferroverbindungen nachzuweisen ist.

8. Es wurde festgestellt, dass das Nichterscheinen der Guajakreaktion die Abwesenheit des Blutes nicht beweist.

9. Es wurde der Einfluss der Menge der Reagenzien auf die Guajakreaktion studiert, und es wurde bewiesen:

1) dass die Anwendung kleiner Mengen Terpentinöl vorteilhaft ist;
2) dass bei Anwendung von 5 *cc* Guajakonsäure (anstatt 1 *cc*) die Empfindlichkeit der Reaktion, welche durch Hämoglobin hervorgerufen wird, wächst, während die Empfindlichkeit der Reaktion, welche durch Ferrosalze hervorgerufen wird, kleiner wird.

10 Es wurde eine Methode angegeben, wie bei Anwendung von 5 *cc* einer 0,5-prozentigen alkoholischen Guajakonsäurelösung und 1 *cc* Terpentinöl Hämoglobin neben Ferroverbindungen aufzusuchen ist.

11. Es wurde festgestellt, dass 4 Monate altes Blut und eine 2 Monate alte Guajakonsäurelösung die Empfindlichkeit der Reaktion nicht beeinflussen.

12. Es wurden einige Bemerkungen hinzugefügt, welche sich auf diejenige Guajakreaktion beziehen, die durch Eisenchlorid hervorgerufen wird; es wurde ein Vorschlag gemacht, wie Hämoglobin neben Eisenchlorid mittels der Guajakreaktion nachgewiesen werden kann.

Tarnopol, Laboratorium der Staats-Ober-Realschule.

Kolorimetrische Studien über das Kupfer.

Von

Dr. Jaroslav Milbauer und **Vladimír Staněk.**

Bei den kolorimetrischen Bestimmungen der minimalen Spuren von Kupfer, zum Beispiel in einigen Hüttenprodukten, dann in den Nahrungsmitteln und so weiter sind usuelle, praktische Vorschriften üblich. Fast alle Methoden [1]) arbeiten mit den komplexen Kupraminionen, die intensiv blau gefärbt sind. In den diesbezüglichen Arbeiten finden wir sehr wenig über den Einfluss verschiedener Substanzen auf die Intensität und den Farbenton; nur ein Überschuss an Ammoniak und die Abwesenheit der Metallsalze, die mit Ammoniak Färbungen geben, wie Nickelsalze, oder Niederschläge liefern, wie Eisensalze, sind vorgeschrieben.

Wir kennen eine grosse Reihe organischer und anorganischer Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, Kupferoxyd in Lösung zu bringen; die Intensität und der Ton der entstehenden Färbungen sind aber unsicher mit den Worten »lazur, bläulich, dunkelblau« etc. beschrieben. In der vorliegenden Arbeit haben wir unsere Aufmerksamkeit auf diese Substanzen gelenkt und stellten fest, in welchem Verhältnisse die erhaltenen Färbungen zu einigen normalen Färbungen stehen. Bei unseren Versuchen kam das Krüss'sche, mit Lummer-Brodhun-schem Prisma versehene und von der Firma Schmidt und Haensch gefertigte Kolorimeter zur Anwendung. Dieser Apparat erwies sich bei unseren Beobachtungen als sehr praktisch, indem mit ihm sehr kleine Mengen der gefärbten Lösungen verglichen werden können — eine Tatsache, die bei schwer darstellbaren Substanzen sehr wichtig ist.

Unser Kolorimeter zeigt beim Versuche mit reinem Wasser beide Streifen in vollkommen gleichem Ton; für die Farbenlösungen war der maximale Fehler nach diesen Versuchen ersichtlich: Sowohl in die Küvette, als auch in das Vergleichsgefäss von 15 *mm* Innenbreite sind nach einander ammoniakalische Lösungen gegossen worden, die in 1 *cc*

3,04 *mg*	**Cu**	und 19,6 *mg*	**NH_3**
0,607 «	«	« 11,3 «	«
0,308 «	«	« 1,96 «	«

enthielten.

[1]) Die erste technische Anwendung stammt von Heine: Bergwerksfreund **1**, 33 und **17**. 405 im Jahre 1830.

Bei dem Ausgleich in demselben Ton (was 3-mal wiederholt werden muss) wurde gefunden, dass der Skalennonius auf 14,9—15 *mm* bei schönen, sonnigen Tagen; und auf 14,7 *mm*, wenn der Himmel ganz mit grauen Wolken bedeckt war, zeigte. Bei allen Versuchen wurde das Kolorimeter auf ein weisses Stück Mattpapier gestellt, und die Beobachtung im zerstreuten Licht vorgenommen.

Als Grundlage für unsere Messungen dienten, ausser den schon erwähnten ammoniakalischen Kupferlösungen, noch ammoniakfreie, grüne Kupfersulfatlösungen in verschiedenen Konzentrationen (von 1,24 *mg* [min.] bis 49,77 *mg* [max.] Kupfer im Kubikzentimeter). Bei allen diesen Lösungen steht die Konzentration mit der Intensität im direkten Verhältnisse. Beide Arten von Lösungen (ammoniakalische und ammoniakfreie) wurden in gut schliessenden, vor Licht geschützten Flaschen aufbewahrt und die Intensität von Zeit zu Zeit mit blau gefärbten Normalgläsern kontrolliert, ohne dass ein Nachlassen im Farbentone und an der Intensität nachzuweisen war. In allen Lösungen wurde das Kupfer nach dem Ansäuern mit Salpetersäure elektrolytisch bestimmt. Bei der Ausführung wurde die zu bestimmende Lösung in die Kolorimeterküvette (innen 15 *mm* breit) und die Standardkupferlösung in das Vergleichsgefäss gebracht. Ein jeder von uns machte immer drei oder noch mehrere Beobachtungen, doch sei hier nur das Mittel erwähnt.

Sei allgemein

a_1 die Kupfermenge im Volumen v_1 der unbekannten Lösung;
n_1 der Mittelwert der beobachteten Zahlen auf dem Nonius in Millimetern;
a die Kupfermenge im Volumen v der Normallösung. die sich in
n *mm* dicken Schichten befindet, so ist die Intensität der unbekannten Lösung. mit Normallösung verglichen, durch den Ausdruck

$$J = \frac{a\ v_1\ n}{a_1\ v\ n_1}$$ gegeben.

Wenn wir aber in unserem Falle

$$v_1 = v = 1,$$
$$n = 15\ mm \text{ machen,}$$

so bekommen wir die einfache Formel:

$$J_1 = \frac{15\ a}{a_1\ n_1}$$

mit welcher hier operiert wurde.

Es zeigt hier

a_1 Milligramme des Kupfers in 1 *cc* der unbekannten Lösung,
a « « « « 1 « « Normallösung,
n_1 Noniusangabe in Millimetern.

Zahlreiche Beobachtungen haben wir tabellarisch geordnet. In den ersten drei Tabellen sind die Ergebnisse der Versuche über den Einfluss des Ammoniaks, dann des Ammoniumchlorids und -karbonats zusammengestellt; in den nachfolgenden Tabellen sind Kupferlösungen, und zwar neutrale und alkalische, bei Gegenwart von verschiedenen organischen Stoffen mit Kupraminlösungen oder auch mit wässerigen Kupfersulfatlösungen verglichen worden.

Tabelle I.

Einfluss des Ammoniaks auf die Kupraminfärbung.

Kupfersulfatlösung mit 0,636 *mg* **Cu** in 1 *cc*	Die Lösung enthält **NH_3** *mg*	Im Vergleiche mit Kupraminlösung	Beobachteter Mittelwert *mm*	Scheinbare Kupfermengen [1] %
		von der 1 *cc*: 0,636 *mg* **Cu** und 0,904 *mg* **NH_3** enthält		
	0,904		15	100
	0,728		16,3	92,0
	0,546		17.9	83,8
	0,364		17,9	83,8

Tabelle II.

Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Kupraminfärbung.

Kupfersulfatlösung mit 0,636 *mg* **Cu** und 0,182 *mg* **NH_3** in jedem *cc*	Die Lösung enthält **NH_4Cl** *mg*	Im Vergleiche mit Kupraminlösung	Beobachteter Mittelwert *mm*	Scheinbare Kupfermengen [1] %
		von der 1 *cc*: 0,636 *mg* **Cu** und 0,182 *mg* **NH_3** enthält		
	0,0		15	100
	200.0		19,4	80,8
	400,0		20,0	78.5
	800,0		20,7	75.8

[1]) $J_1 = 100$.

Tabelle III.

Einfluss des Ammoniumkarbonats auf die Kupraminfärbung.

Kupfersulfatlösung mit 0,636 *mg* Cu und 0,182 *mg* NH_3 in jedem *cc*	Die Lösung enthält $(NH_4)_2CO_3$ *mg*	Im Vergleiche mit Kupraminlösung, von der 1 *cc*: 0,636 *mg* Cu und 0,182 *mg* NH_3 enthält	Beobachteter Mittelwert *mm*	Scheinbare Kupfermengen %
	0,0		15,4	97,7
	50,0		12,5	123,3
	100,0		12.5	123.3
	200,0		11.4	135,2

Weiter wurden die wässerigen Kupfersalzlösungen einiger Aminsäuren mit Kupraminlösungen verglichen.

Die erhaltenen Resultate sind kurz in Tabelle IV zusammengestellt.

Als Normallösungen dienten

als **A** bezeichnete mit 3,04 *mg* Cu und 19,6 *mg* NH_3 in 1 *cc*
B « « 0,607 « « « 11,3 « « « 1 «
C « « 0,308 « « « 1.96 « « « 1 «

Tabelle IV.

Lösung des	1 *cc* enthielt *mg* Cu (a)		Mittelwert (n_1)	Intensität $J_1 = \frac{a_1}{n_1}$	Farbenton	Bemerkungen
Kuproglykokollats	1,29	B	10,6	0,665	Ein wenig grün	Kalt gesättigte Lösung.
	0,64		21,2	0,671		50 *cc* d. vorigen Lösg. auf 100 *cc* verd.
	0,32		47,1	0,600		25 „ „ „ „ „ 100 „ „
Kuproglutaminats	2,72	B	11,5	0.289	„	Kalt gesättigte Lösung wird mit Verdünnung grüner und ist unbrauchbar zur Messung.
Kupfersalzes des Leuzins	0,168	C	31,9	0,863	blau	Kalt gesättigte Lösung.
Kupfersalzes des Tyrosins	0,3	C	22,5	0,684	„	„ „ „
Kupronitrats des Arginins	1,83	A	32,0	0,766	Blau, eignet sich sehr gut zur Messung	„ „ „
	0,93		11,0	0.892		25 *cc* d. vorigen Lösg. auf 50 *cc* verd.
	0,37	B	28,0	0,882		10 „ „ „ „ „ 50 „ „
	0,186		65,7	0.747		5 „ „ „ „ „ 50 „ „
Kupfersalzes des Alanins	1,65	A	45.9	0,602	„	

Auch alkalische, blau gefärbte Kupferlösungen mit demselben Farbenton wie Kupraminsalze wurden mit diesen verglichen und die Ergebnisse in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle V.

Lösung des	1 *cc* enthält *mg* Cu (a_1)	Verglichen mit der Lösung	Mittelwert (n_1)	Intensität $J_1 = \frac{15\,a}{a_1\,n_1}$	Farbenton	Bemerkungen
Kupferkarbonats in Natriumkarbonat	2,15	B	11,5	0,369	blau	Zu einer konzentrierten Natriumkarbonatlösung wurde Kupfersulfatlösung getröpfelt und das Filtrat (über Asbest) benutzt.
Kupferarseniats in Kalilauge[1]	0,62	C	33,5	0,223	Mit grünem Stich	0,1 *g* arsenige Säure wurden in 50 *cc* Kupfersulfatlösung gelöst und 25 *cc* Kalilauge (12 %) zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	0,744		19,5	0,319		0,5 *g* arsenige Säure wurden gelöst, mit Kalilauge (12 %) auf Phenolphtaleïn neutralisiert, dann 30 *cc* Kupfersulfat zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
Kupferzitrats in Kalilauge	6,2	A	25,0	0,29	„	5,05 *g* Zitronensäure wurden gelöst, 50 *cc* Kalilauge (12 %) zugefügt, dann die Kupfersalzlösung zugegeben und auf 100 *cc* verdünnt
	3,7		48,3	0,256	„ trübt sich langsam	Dasselbe mit einer anderen Menge der Kupfersalzlösung.
weinsauren Kupfers in Kalilauge	1.23	B	22,0	0,336	Mit grünem Stich	0,4 *g* Seignettesalz wurden in Wasser gelöst, dann Kupfersalzlösung zugefügt, mit 10 *cc* Kalilauge (12 %) alkalisiert und auf 100 *cc* verdünnt.
	3,07		13,5	0,226	Dasselbe trübt sich nach 10 Minuten	1,2 *g* Seignettesalz wurden in Wasser gelöst, dann Kupfersalzlösung zugefügt u. s. w. wie vorher.

[1]) Zu diesen Versuchen wurde anfangs reine, karbonatfreie, nach der Gleichung

$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,KOH + BaSO_4$$

dargestellte Lösung von Kalilauge angewendet, aber später wurde beobachtet, dass die Hydratlösung des reinen, von Merck bezogenen Präparates, wenn es mit Wasser auf der Oberfläche gut gespült und vom Karbonat befreit ist, zu diesem Zwecke dienen kann.

Lösung des	1 *cc* enthält *mg* Cu (a_1)	Verglichen mit der Lösung	Mittelwert (n_1)	Intensität $J_1 = \frac{15a}{a_1 n_1}$	Farbenton	Bemerkungen
Kupfersalzes der Schleimsäure in Kalilauge	0.615	C	14,2	0,53	Mit grünem Stich	0,1 *g* Schleimsäure wurde in Wasser gelöst. dann 50 *cc* Kalilauge (26.7 %) und Kupfersulfatlösung zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	0.307		24,0	0,62		
Kuproglykokollates in Kalilauge	0,559	B	29,6	0,55	klar blau	Entsprechende Mengen des Kuproglykolates wurden in Wasser gelöst, dann 50 *cc* 31,8-prozentige Kalilauge zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	0,279		57,0	0,57		
Kupfersalzes des Asparagins in Kalilauge	0,226	C	26,9	0,76	„	Entsprechende Mengen des Kupfersalzes des Asparagins wurden in Wasser gelöst, dann 50 *cc* 31,8-prozentige Kalilauge zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	0,452		13,4	0,762		
Kupfersalzes des Tyrosins in Kalilauge	0,62	B	26,1	0,56	„	0,5 *g* des Tyrosins wurden in Wasser gelöst, dann Kupfersalzlösung zugegeben, mit 50 *cc* Kalilauge (31,8 %) alkalisiert und auf 100 *cc* verdünnt.
	1,234		13,8	0,55		0,1 *g* des Tyrosins, weiter wie vorher.
	0,615		27,2	0,55		0,5 *g* des Tyrosins, weiter wie vorher.
	0,307		51,0	0,58		0,025 *g* des Tyrosins, weiter wie vorher.
Kupfersalzes des Leuzins in Kalilauge	0,615	B	23,2	0,64	Mit grauem Stich	0,05 *g* des Leuzins wurden in Wasser gelöst, dann Kupfersulfatlösung zugefügt, mit 30 *cc* der 31-prozentigen Kalilauge alkalisiert und auf 100 *cc* verdünnt.
	0,307		43,0	0,69		0.02 *g* des Leuzins, weiter wie vorher.
Kupfersulfats, bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und überschüssigem Kaliumhydroxyd	0,607	B	15.1	0,99	blau	0,325 *g* NH_4Cl wurden in Wasser gelöst, Kupfersulfatlösung zugefügt, dann mit 50 *cc* 10,5-prozentiger Kalilauge alkalisiert und auf 100 *cc* verdünnt.

Lösung des	1 cc enthält mg Cu (a_1)		(n_1) Intensität $J_1 = \frac{15 a}{a_1 n_1}$		Farbenton	Bemerkungen
Kupfersulfats bei Gegenwart von Chlorhydrat des Monomethylamins	0,607	B	15,3	0,98	blau	0,4719 g $NH_2CH_3 . HCl$ wurden in Wasser gelöst, Kupfersulfatlösung zugefügt, dann mit 50 cc 10,5-prozentiger Kalilauge alkalisiert und auf 100 cc verdünnt.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Chlorhydrat des Trimethylamins	0,607	B	15,3	0,98	„	0,5812 g $N(CH_3)_3$ HCl.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Chlorhydrat des Triäthylamins	0,304	B	29,2	1,027	„	0,2887 g $N(C_2H_5)_3 . HCl$.
Kupfersulfats bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin	0,31	C	23,5	0,634	„	Zu 10 cc $^1/_{10}$-n $CuSO_4$, wurde ein Überschuss von Pyridin zugefügt und auf 100 cc verdünnt.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Aethylenglykol und Kalilauge	0,127	C	56,0	0,64	„	Zur bestimmten Menge der Kupfersulfatlösung wurde 1 g Aethylenglykol und 50 cc Kalilauge (50,8 %) zugefügt und auf 100 cc verdünnt.
	0,124	C	57,3	0,65		Zu einer Kupfersulfatlösung wurden 10 cc 86,4-prozentiges Glyzerin zugefügt, dann mit 10 cc 14,2-prozentiger Kalilauge alkalisiert und auf 100 cc verdünnt.
Kupfersulfats mit überschüssigem Glyzerin und Kalilauge	1,09 (die in jedem cc 1,09 mg Cu u. 19,4 mg Nlg enthalte)		23,8	0,64	blau mit rotem Stich	Dasselbe, nur mit 20 cc Kalilauge alkalisiert.
	0,318	C	23,5	0,62		Dasselbe, mit 10 cc 14,2-prozentiger Kalilauge alkalisiert.

Lösung des	1 cc enthält mg Cu (a_1)	Verglichen mit der Lösung	Mittelwert n_1	Intensität $J_1 = \frac{15 \cdot a}{a_1 \cdot n_1}$	Farbenton	Bemerkungen
Kupfersulfats bei Gegenwart von Erythrit und Kalilauge	0,615	B	25,7	0,58	Mit grünem Stich	0,1 g Erythrit wurde in Wasser gelöst, dann Kupfersulfatlösung [illegible] 25 cc Kalilauge [illegible]rt und auf 100 cc
Kupfersulfats bei Gegenwart von Mannit und Kalilauge	2,48	B	6,5	0,562	blau mit grünem Stich	0,3 g Mannit wurden in Wasser
	0,615		27,3	0,558		0,3 g [illegible] cc Kalilauge (14 [illegible] vorher.
	2,48		7,4	0,494		0,5 g Mannit. 50 cc Kalilauge (14 %), anderes wie vorher.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Rhamnose und Kalilauge	0,498	B	38,5	0,461	blau mit einem klein Stich ins Grün	0,
	0,498	C	19,5	0,473		
	2,48	B	8,6	0,427		
		C	4,0	0,465		
Kupfersulfats bei Gegenwart von Saccharose und Kalilauge	0,498	B	32,4	0,562	blau	
	0,995		18,0	0,507		
	0,995		17,8	0,514		
	2,48		6,5	0,565		
Kupfersulfats bei Gegenwart von Glukose und Kalilauge	0,995	B	18,6	0,492	blau	
	0,498		36,8	0,497		0,1 g Glukose, [illegible]
	2,48		7,5	0,487		0,5 g Glukose und [illegible] und anderes wie
	0,62		29,6	0,494		0,2 g Glukose und anderes wie im ersten Falle.

Tabelle VI.

Grüne oder blaugrüne Lösungen der Kupfersalze im Vergleiche mit wässeriger Kupfersulfatlösung.

Lösung des	1 *cc* enthält *mg* Cu	Im Vergleiche mit der Lösung, die in 1 cc mg Cu enthält	Mittelwert n_1	Intensität $J_1 = \frac{15\,a}{a_1\,n_1}$	Farbenton	Bemerkungen
Kupfersulfats bei Gegenwart von äpfelsaurem Kali	2,655	26,55	34,0	4,4	grün	0,5 *g* Äpfelsäure wurden in Wasser gelöst, mit Kalilauge auf Phenolphtaleïnpapier neutralisiert, Kupfersulfatl. zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	6,64		10,2	5,9		0.12 *g* Äpfelsäure, sonst wie vorher.
	9,82		7,4	5,5		„ „ „
Kupfersulfats bei Gegenwart von Kalioxalat	0,62	1,24	3,0	10,0	„	3,266 *g* Kaliumoxalat wurden in Wasser gelöst, Kupfersulfatlösung zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	0,93	24,8	28,3	14,1		
Kupfersulfats beiGegenwart von Kalizitrat	2,48	24,8	7,6	19,7	blaugrün	2,02 *g* Zitronensäure wurden mit Kalilauge neutralisiert, dann 10 *cc* Kupfersulfatlösung zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
Kupferkarbonats in konz. Kalikarbonatlösg.	0,31	24,8	33,4	37,1	„	
Kupfersulfats in überschüssigem Kalipyrophosphat	1,02	26,55	27,8	14,0	„	Zu 25 *cc* konzentrierter Kalipyrophosphatlösung wurde Kupfersulfatlösung zugefügt und auf 100 *cc* verdünnt.
	1,97		16,9	12,0		
	2,84		11,9	11,8		
Kupfersulfats bei Gegenwart von Kalizitrat und Kalilauge	2,84	24.8	6,0	25,0	„	2,02 *g* Zitronensäure wurden in Wasser gelöst, Kupfersulfatlösung zugefügt, dann 20 *cc* Kalilauge (12 %) und auf 100 *cc* verdünnt.
	1.24		10,0	30.0		

Kupfersulfats bei Gegenwart von Seignettesalz und Kalilauge	0,72	49,8	39,0	26,6	grün mit blauem Stich	0,4 *g* Seignettesalz wurden in Wasser aufgelöst, Kupfersulfatlösung zugefügt, mit 10 *cc* Kalilauge (14 %) alkalisiert und auf 100 *cc* verdünnt.
	0,615		38,5	31,4		Dasselbe.
	1,23		20,8	29,2		0,8 *g* Seignettesalz, anderes wie vorher.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Erythrit	0,615	49,8	16,0	75,8	„	0,1 *g* Erythrit wurde in Wasser gelöst, Kupfersulfatlösung zugefügt, mit 25 *cc* Kalilauge (12 %) alkalisiert und auf 100 *cc* verdünnt:
	0,307		26,0	93,6		0,1 *g* Mannit wurde in Wasser gelöst, und weiter wie vorher gearbeitet.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Mannit und Kalilauge	2,48	49,8	3,7	81,4	oliv, ist sehr schwer zu vergleichen	0,3 *g* Mannit, 30 *cc* Kalilauge (12 %), anderes wie vorher.
	0,615		16,6	73,1		0,1 *g* Mannit, anderes wie vorher.
	2,49		3,5	85,7		0,5 *g* Mannit, 50 *cc* Kalilauge (12 %) und anderes wie üblich.
Kupfersulfats bei Gegenwart von Rhamnose und Kalilauge	2,49	49,8	4,65	63,8	grün mit blauem Stich	0,5 *g* Rhamnose, 50 *cc* Kupfersulfatlösung, 50 *cc* Kalilauge (12 %) und auf 100 *cc* verdünnt.

Aus unseren Versuchen geht hervor:

1. Mit zunehmender Menge des Ammoniumchlorids vermindert sich die Intensität der Kupraminfärbungen (Tabelle II).
2. Dasselbe gilt vom freien Ammoniak (Tabelle I).
3. Im umgekehrten Sinne wirkt Ammoniumkarbonat ein. Die Färbungen sind bis um $^1/_3$ intensiver gefärbt (Tabelle III).
4. Aminosäuren (auch Asparagin) geben in ihren Kupfersalzen, Lösungen, von blauem, in einigen Fällen auch grünem Farbenton, dessen Intensität nur 60—86 % der Kupraminfärbungen mit derselben Menge Kupfer ausmacht. Wenn wir als

Einheit Kupraminsulfatlösung nehmen, so bekommen wir die Reihe:

Kupferglutaminat . . .	0,29	(mit grünem Stich)
Kupfersalz des Arginins .	0,60	(mit blauem Stich)
Kupferglykokollat . . .	0,66	(grüner)
Kupfersalz des Tyrosins .	0,68	(b)[1])
Kupfernitrat des Arginins	0,82	(b)
Kupfersalz des Leuzins .	0,86	(siehe Tabelle IV).

5. Es ist wohlbekannt, dass Alkalilaugen bei der Gegenwart von verschiedenen Substanzen Kupferhydroxyd in Lösung bringen; die erhaltenen Färbungen sind mit denen der Kupramisalze gut vergleichbar, und, wenn wir dieselbe Einheit wie vorher nehmen, so resultieren folgende Zahlen:

Bei Gegenwart von Kalilauge und:

Kupferarseniat	0,22—0,32 (grüner Stich, die Intensität steigt mit zunehmender Menge des Arsens).
Kupferzitrat	0,28 (grüner Stich).
Kupfertartrat	0,23—0,37 (grüner Stich, die Intensität steigt mit zunehmender Menge Weinsäure).
Schleimsaurem Kupfer	0,53—0,62 (dasselbe wie vorher).
Kupferglykokollat	0,56 (b).
Kupferleuzinat	0,66 (b).
Kupfersalz des Asparagins . . .	0,76 (b).
Kupfersulfat und Ammoniumchlorid	0,99 (b).
Kupfersulfat und Monomethylaminchlorhydrat	0,98 (b).
Kupfersulfat und Trimethylaminchlorhydrat	0,90 (b).
Kupfersulfat und Triäthylaminchlorhydrat	1,03 (b).

[1]) (b) = blau, (g) = grün.

Bei Gegenwart von Kupfersulfat und folgenden Alkoholen, beziehungsweise Zuckerarten:

Äthylenglykol	0,64 (b)
Glyzerin	0,63 (b)
Mannit	0,56 (g)
Rhamnose	0,46 (etwas grün)
Saccharose	0,53 (b)
Glukose	0,49 (b).

Wie ersichtlich, gibt Kalilauge bei Gegenwart von Aminen und Asparagin mit Kupfersulfat Lösungen, die am stärksten gefärbt sind. Der Eintritt der Methyl- oder Äthylgruppen in Ammoniak an Stelle des Wasserstoffs übt auf den erhaltenen Farbenton und die Intensität gar keinen Einfluss (Tabelle V).

6. Zu diesen alkalischen Lösungen können wir noch blaue Flüssigkeiten von Kupferkarbonat in Kalikarbonat mit Intensität von 0,37 und von Kupfersulfat bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin mit einer Intensität von 0,63 reihen (Tabelle V).
7. Endlich wurden Kuprosalzfärbungen mit grünem Farbenton verglichen. Als Einheit diente hier nicht die Kupraminfärbung, deren Ton blau ist, sondern nur wässerige, grüne Kupfersulfatlösung, mit derselben Kupfermenge.

Bei Gegenwart von:

äpfelsaurem Kali ist sie 5,3 mal so intensiv als Kupfersulfatlösung mit derselben Kupfermenge (g),

oxalsaurem Kali 12,0 mal so intensiv,

zitronensaurem Kali 19,7 mal so intensiv,

pyrophosphorsaurem Kali 11,8—14,03 mal so intensiv (steigt mit zunehmender Menge der Pyrophosphorsäure),

Zitronensäure und überschüssiger Kalilauge 25—30 mal so intensiv (steigt mit zunehmender Menge der Zitronensäure),

Weinsäure und überschüssiger Kalilauge 26,6—31,4 mal so intensiv (wie vorher),

Rhamnose und überschüssiger Kalilauge 63,8 mal so intensiv,

Erythrit und überschüssiger Kalilauge 75,8 mal so intensiv,

Mannit und überschüssiger Kalilauge 81,4—93,6 mal so intensiv (steigt mit zunehmender Menge des Mannits) (Tabelle VI).

8. Wenn wir die Kupraminsulfat- und Kupfersulfatlösungen mit gleichem Kupfergehalt vergleichen, so zeigen die Ersteren fast 150 mal grössere Farben-Intensität (ohne Rücksicht auf den Farbenstich) als die Zweiten.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule zu Prag.

Zwei analytische Bemerkungen.

Von

Dr. Jaroslav Milbauer, Prag.

a) Kolorimetrische Vergleichung der Kupfer- und Nickelsalzlösungen.

Die Nickelsalze geben mit wässerigem Ammoniak blaue Färbungen von demselben Farbenton wie Kupfersalze. In beiden Lösungen sind nach Werner's Theorie Hexaminsalze vom Typus $X_2[R(NH_3)_3]_6$ gegenwärtig und in diesen komplexen Ionen intensiv blau gefärbt. Die Tatsache ist jedem Analytiker gut bekannt, aber die kolorimetrische Messung noch nicht vorgenommen.

Zu diesem Zwecke wurden wässerige Lösungen von reinen Kupfer- und Nickelsalzen [1]) mit derselben Zahl Anionen und derselben Ammoniakmenge dargestellt. Der Metallgehalt wurde in ihnen, wenn möglich, elektrolytisch bestimmt. Die Vergleichung geschah im Krüss'schen Kolorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prisma, und der Arbeitsgang war derselbe, wie ich ihn gemeinschaftlich mit Herrn Vladimír Staněk in unseren kolorimetrischen Studien über Kupfer (siehe die vorhergehende Arbeit, S. 644—646) beschrieben habe.

α) Sulfatlösungen.

$^n/_{10}$-ammoniakalische Nickellösung (1,404 *g* $NiSO_4 . 7$ aq. wurden in 100 *cc* Wasser gelöst und mit konzentriertem Ammoniak auf 100 *cc* gebracht).

$^n/_{100}$-ammoniakalische Kupferlösung (0,1284 *g* $CuSO_4 . 5$ aq. wie vorher gelöst).

[1]) Eine besondere Sorgfalt wurde der Darstellung der Nickelsalze gewidmet, denn ich habe bemerkt, dass minimale Kobaltmengen den Farbenton nach violett verschieben. Aus jenen Lösungen schied sich nach langem Stehen ein rötlicher Niederschlag aus, der Kobalt enthielt.

Beim Vergleichen erwies sich eine 15 *mm* dicke Schicht der ammoniakalischen $^n/_{10}$-Nickellösung und eine 8,0 *mm* (Mittelwert) dicke Schicht der ammoniakalischen Kupferlösung von derselben Intensität.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Verhältnis 1 : 17,3 [1]).

Lösungen anderer Konzentrationen, sowohl verdünntere als auch konzentriertere, sind sehr schwer vergleichbar. Der Farbenton hat bei Nickelsulfat einen violetten, bei Kupfersulfat einen grünen Stich.

β) Nitratlösungen.

$^n/_{10}$-ammoniakalische Nickellösung und $^n/_{100}$-ammoniakalische Kupferlösung wurden in analoger Weise wie unter α. bereitet. Hier sind die Schichten im Verhältnis 15 *mm* : 7 *mm* (Mittelwert) oder die Intensitäten Cu : Ni = 1 : 19,7.

γ) Chloridlösungen.

Zur Anwendung kamen ammoniakalische $^n/_{10}$-Nickel- und $^n/_{100}$-Kupferlösung, in analoger Weise bereitet, wie vorher beschrieben.

Dieselbe Intensität zeigten die 15 *mm* (Nickellösung) und 7 *mm* [2]) (Kupferlösung) dicken Schichten. Daraus ergibt sich das Verhältnis 1 : 19,7. Auch bei β und γ sind die Beobachtungen nur in den angeführten Konzentrationen möglich, und zwar aus denselben Gründen wie bei α.

Alle gefundenen Verhältnisse sind fast gleich. Aus ihnen geht hervor, dass das Anion gar keinen Einfluss auf den Ton und die Intensität der Färbungen hat. Ein Teil Kupfer als Ammoniumkomplexion hat gleiche Farbenintensität wie 18 Teile Nickel in demselben Komplexion. Die Prüfung mit überschüssigem Ammoniak auf Nickel ist im Vergleiche mit der auf Kupfer sehr wenig empfindlich; die $^n/_{100}$-ammoniakalische Nickellösung ist fast farblos, aber eine $^n/_{100}$-Kupferlösung mit demselben Überschuss an Ammoniak noch intensiv genug gefärbt.

b) Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- und Phosphorsalzperlen.

In allen analytischen Lehrbüchern, auch in den modernsten, sind nur die Perlenfärbungen des alten Didyms angeführt. Sie sind farblos,

[1]) Berechnet aus der Gleichung: 0,0318 × 8 : 0,2935 × 15 = 1 : x.

[2]) Mittelwert.

in starker Sättigung schwach violett. Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Boh. Brauner bekam ich aus seiner Sammlung zu meiner Arbeit über die Oxydation des Wasserstoffes mittels Schwefelsäure (Zeitschrift f. physikal. Chemie 1907, S. 649) die absolut reinen Sulfate des Praseo- und Neodyms.

Mit dem Reste dieses kostbaren Materials habe ich die betreffenden Versuche gemacht und folgendes gefunden:

	Die Farbe der Borax- und auch der Phosphorsalzperlen			
	in der Oxydationsflamme		in der Reduktionsflamme	
	heiss	kalt	heiss	kalt
Nd	farblos	farblos	farblos	in starker Sättigung amethystviolett.
Pr	"	in starker Sättigung gelblich grün	"	farblos, in starker Sättigung grün.

Wenn wir beide stark gesättigten Perlen des Neodyms und Praseodyms hinter einander hielten, so zeigte sich dasselbe Phänomen, wie bei den Lösungen beobachtet wurde, es geht nämlich weisses Licht durch.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der k. k. böhmischen technischen Hochschule zu Prag.

Beiträge zur mikrochemischen Analyse.

Von

N. Schoorl.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Nach der Arbeit von H. Behrens auf dem Gebiete der mikrochemischen Analyse, deren Ergebnisse wir in seiner Anleitung zur mikrochemischen Analyse finden (5 Bände, 1 anorganischer und 4 organische), kann die Anwendbarkeit der Mikrochemie als analytische Methode als erwiesen betrachtet werden.

Ihre Vorteile werden denn auch von den Chemikern allgemein gerühmt, vielleicht ja übertrieben, dennoch wird dieselbe noch nicht genug in Anwendung gebracht. Ich glaube, die Schuld liegt teilweise an der unrichtigen Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode,

Ihr Vorzug würde einerseits in der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktionen, andererseits in der scheinbar schnellen Ausführung der mikrochemischen Analyse bestehen, bei welcher man überdies nur weniger Apparate und Reagenzien bedarf; also Ersparung an Zeit, Raum und Analysenmaterial.

Obgleich ich diese Vorteile anerkenne, sind dieselben doch nicht von überwiegender Bedeutung. Hauptsächlich muss der Wert der mikrochemischen Analyse in der grossen Zuverlässigkeit gesucht werden, welche ihre Reaktionen zum Identifizieren von Substanzen besitzen.

Die Empfindlichkeit vieler mikrochemischer Reaktionen ist ohne Zweifel sehr gross. Das darf uns nicht wundern, denn dieselbe wird hauptsächlich verursacht durch die Vergrösserung des Reaktionsbildes. Bei einer linearen Vergrösserung zum Beispiel von 70 [1]) (diese wird am meisten gebraucht) mag man annehmen, dass, wenn Farbe, Licht und so weiter unter gleich günstigen Umständen vorhanden sind, eine 5000 mal kleinere Quantität (berechnet auf die Oberflächen-Vergrösserung) wahrgenommen werden kann als bei der Betrachtung desselben Reaktionsproduktes mit blossem Auge.

Die Prüfung auf Eisen zum Beispiel mit Ferrocyankalium ist mit Hilfe des Mikroskops durch die intensiv blaue, auch noch bei genannter Vergrösserung leicht wahrnehmbare Farbe des Niederschlags eine ungemein empfindliche Reaktion, welche erlaubt, noch eine Menge von 0,000002 *mg* (= 0,002 *µg*) Eisen unter dem Mikroskope zu erkennen, während in einem Reagensrohr nur ein Niederschlag von mindestens 0,01 *mg* Eisen sichtbar zu machen ist. Nur die Vergrösserung mit dem Mikroskope gibt hier also der Reaktion den Vorteil der grösseren Empfindlichkeit.

Gerade dadurch, dass man alles vergrössert sieht, wird der Forscher fast gezwungen, mit geringen Quantitäten zu arbeiten. Nach Behrens ist die normale Grösse der Tropfen auf dem Objektträger vorzugsweise 1 *cmm*, und findet man also leicht sehr geringe Quantitäten. Die Einheit, welche bei Behrens denn auch immer gebraucht wird, um die Empfindlichkeitsgrenzen der Reaktionen zum Ausdruck zu bringen, ist das Mikrogramm (= 0,001 *mg*).

[1]) Die Vergrösserung der Linsenkombination Okular 5 mit Objectiv 2 von Reichert zu Wien. Diese Firma bringt ein für mikrochemische Zwecke ausserordentlich geeignetes Polarisationsmikroskop in den Handel.

Gerade dieser Vorteil aber ist nicht hoch zu bemessen bei der Anwendung der mikrochemischen Analyse in der Praxis. Denn selten handelt es sich darum, eine Quantität von 0,00001 *mg* einer Substanz, wie zum Beispiel Blei, zu identifizieren, weil gewöhnlich eine Menge zur Verfügung steht, welche die streng erforderliche Quantität tausendmal übertrifft.

Viel grösseres Interesse kann das Identifizieren solch' einer geringen Quantität bieten, welche neben einer viel grösseren Menge eines anderen Stoffes vorhanden ist, zum Beispiel einer Spur Blei in Trinkwasser oder in einer Legierung. In diesem Falle würde die grösste Empfindlichkeit einen bedeutenden Vorteil bieten, wofern nicht ein anderer Umstand hierbei störend wäre, nämlich: neben einer grossen Menge eines anderen Stoffes verlieren die mikrochemischen Reaktionen im allgemeinen ihre Gültigkeit, oder infolge der Verdünnung, mit der man notwendigerweise arbeiten muss, ihre grössere Empfindlichkeit. In solchem Falle ist eine Trennung der Stoffe erforderlich, bevor mikrochemisch gearbeitet werden kann, und gerade durch diese Trennungsprozesse werden in der Praxis die Quantitäten beschränkt, mit denen man noch arbeiten kann. Dies geschieht nämlich nicht mit mikroskopischen Hilfsmitteln, sondern mit den gewöhnlichen, welche natürlich in sehr kleiner Form angewendet werden können (Filterchen, Pipettchen und dergleichen) aber doch ohne Hilfe des bewaffneten Auges benutzt werden. Und darum ist unter den vielen Vorteilen, welche die mikrochemischen Reaktionen bieten, ihre grosse Empfindlichkeit nicht der, welcher den Ausschlag gibt.

Ein bestimmtes Beispiel verdeutlicht dies wohl am besten. Es gibt sehr schöne und empfindliche mikrochemische Reaktionen der Aluminiumsalze, welche auf der Bildung von Caesiumalaun oder von Ammoniumaluminiumfluorid beruhen (siehe Behrens, Anleitung 2. Bd., S. 99). Wenn man dieselben zum Erkennen des Aluminiums neben Eisen anwenden will (siehe die Legierung dieser beiden Metalle, Behrens 2. Bd., S. 205), so zeigt sich, dass dies unmittelbar nur möglich ist bei einem Verhältnisse von wenigstens 3 : 100. Wenn weniger Aluminium anwesend ist, kann man nach Behrens eine Trennung vornehmen, wodurch schliesslich das Verhältnis von 1 : 200 hergestellt werden kann. Mittels einer verbesserten Trennungsmethode dieser beiden Metalle (siehe später) gelang es mir, noch 1 Teil Aluminium neben 500 Teilen Eisen nachzuweisen.

Ist es bisweilen von Interesse, mittels einer mikrochemischen Reaktion eine sehr geringe Quantität eines Stoffes zu erkennen, so ist von viel grösserer Bedeutung für die Praxis das Grenzverhältnis, bei welchem ein Stoff neben anderen begleitenden Stoffen noch zu erkennen ist, entweder ohne oder nach vorhergehender Trennung. Die Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktionen in diesem Sinne muss von grosser praktischer Bedeutung sein. Behrens hat sich darüber nur in sehr seltenen Fällen geäussert. Darum habe ich das Grenzverhältnis (siehe später) in den wichtigsten Fällen bestimmt.

Man stellt sich die Schnelligkeit der Ausführung der mikrochemischen Analyse übertrieben vor. Behrens selber hat vielleicht die Aufmerksamkeit zu viel auf das Analysieren im »Minimum der Zeit« gerichtet (Anleitung S. 8) und dadurch unrichtige Vorstellungen hervorgerufen. Wenn er erwähnt, dass eine Lösung von Kalzium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel in 40 Minuten zu untersuchen sei, so mag dies wahr sein in dem Falle, dass ungefähr gleiche Quantitäten dieser Metalle anwesend sind, aber sicher ist es nicht so, wenn dem Analytiker von der Zusammensetzung der genannten Lösung nichts bekannt ist, und einige der genannten Metalle in sehr geringer Quantität neben grossen Quantitäten der anderen Metalle gesucht werden müssen. Ebenso hat Behrens' Beschreibung der Analyse einer Lösung, welche Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Zinn und Antimon enthielt, und deren Reaktionen auf nur einem langen Objektträger stattfinden könnte, (Anleitung, l. c.) Anlass gegeben zu der Legende, man brauche für die mikroskopische Analyse nur eine grosse Zahl Tropfen auf einen sehr langen Objektträger neben einander zu legen und zu jedem dieser Tropfen ein bestimmtes Reagens zuzufügen, um danach, wenn man den Objektträger unter dem Mikroskope verschiebt, ablesen zu können, welche Metalle anwesend und welche nicht anwesend sind. Die Analyse aber eines Gemisches der genannten sechs Metalle in ungünstigem Verhältnis zu einander bietet auch viele Schwierigkeiten.

Auch was die Kürze der Methode anbelangt, sind unrichtige Vorstellungen entstanden durch ein Beispiel von Behrens. Er empfiehlt (l. c. S. 9) nur im äussersten Falle zur Filtration überzugehen und er beschreibt eine Analyse von Aluminium, Kalzium und Magnesium, wobei von Filtration ganz und gar abgesehen wird. Man bedenke aber

auch hier, dies geht nur an, bei geeignetem Verhältnis dieser Metalle zu einander; bei einem Verhältnis zum Beispiel von 1 : 100 : 1 hat man viel mehr Arbeit, um zu einem guten Resultat zu kommen.

Im allgemeinen ist das Streben von Behrens zu sehr darauf gerichtet gewesen, alles mit Hilfe der Platinnadel und einiger Objektträger auszuführen und sich soviel wie möglich anderer Geräte zu enthalten. Die Erfahrung hat mich aber gelehrt, dass man kleine Eprouvetten, Trichter, Filter und dergleichen gar nicht zurückzuweisen braucht, und dass man dann, wenn hinreichendes Material vorhanden ist, leichter zum Ziel kommt.

Durch diese falschen Vorstellungen sind vielleicht viele Forscher, welche angefangen haben, sich der mikrochemische Analyse zu bedienen, enttäuscht worden und haben derselben Lebewohl gesagt, wenigstens da, wo es sich um die Analyse von Gemischen fremder Körper handelt.

Der grosse Vorteil der mikrochemischen Methode ist meines Erachtens das grosse Mafs der Sicherheit, welche dieselbe beim Erkennen eines Stoffes gibt. Bei der gewöhnlichen Art, im Reagensrohr zu analysieren, wird hauptsächlich auf das Entstehen oder Ausbleiben einer Fällung, einer Farbe oder einer Gasentwickelung nach Hinzufügung eines Reagenses acht gegeben. Dass dabei Fehler auftreten können, vor allem bei nicht Routinierten, beweist zum Beispiel das Verwechseln einer Abscheidung von Schwefel, nach Hinzufügung von Schwefelwasserstoff, mit einer erwarteten Fällung von Kadmiumsulfid oder Zinksulfid, das Verwechseln von Kieselsäurehydrat mit Aluminiumhydroxyd, wenn man mit Chlorammonium in alkalischer Lösung behandelt, das Ansehen von Strontiumoxalat für Kalziumoxalat und dergleichen mehr.

Das hauptsächlichste Kennzeichen einer mikrochemischen Reaktion aber ist nicht das Entstehen eines Niederschlags selber, sondern das, dass dieser Niederschlag kristallinisch ist. Denn es sind allerlei Eigenschaften der Substanzen gerade im kristallinischen Zustande so typisch, dass man diese dadurch nicht mit einander verwechseln kann. Man achtet bei der Betrachtung eines mikrokristallinischen Niederschlags unter dem Mikroskope zu allererst auf die Kristallform, womöglich auf die Kristallgruppe, weiter auf die Farbe, das Lichtbrechungs-Vermögen und auf Eigenschaften, welche in polarisiertem Lichte auftreten und zwischen gekreuzten Nicols. Ohne dadurch immer einen quantitativen

Ausdruck zu erhalten — dieses ist in einigen Fällen (Winkelmessung, Brechungsindex) ziemlich einfach — geben diese Eigenschaften zusammen einen Total-Eindruck von dem »Habitus« der Substanz und verleihen dem kristallinischen Niederschlag etwas Individuelles, wodurch die Erkennung und Unterscheidung von allen anderen Stoffen eine Wahrscheinlichkeit erhält, die in hohem Grade der Gewissheit nahe kommt. Man meine nicht, dass man für die Identifizierung eines solchen kristallinischen Niederschlags jetzt eine vollständig optisch-kristallographische Untersuchung braucht, wie dies für die Identifizierung eines ganz unbekannten Stoffes wünschenswert und nötig sein kann. Man kennt doch hier die Stoffe (nämlich den gesuchten Stoff und das Reagens), aus denen der kristallinische Niederschlag gebildet sein kann, und es ist nicht schwer, unter den gegebenen Umständen seine Identität durch einfache Betrachtung unter dem Mikroskope festzustellen. Zum Beispiel die Rhomboëder von Rubidiumkadmiumchlorid und von Natriumnitrat sind einander sehr ähnlich und durch ihre Form allein schwer zu unterscheiden, aber eine Verwechslung ist natürlich ausgeschlossen, wenn man mit Rubidiumchlorid auf Kadmium prüft. (Siehe später.)

In Übereinstimmung mit der Tatsache, dass bei einer mikrochemischen Reaktion weniger auf das Entstehen eines Niederschlags als auf den kristallinischen Habitus desselben geachtet wird, ist es auch erklärlich, dass die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion in erster Linie nicht abhängig ist von der grösseren oder kleineren Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes, sondern neben dem Molekularvolumen (wie Behrens gezeigt hat, siehe Anleitung S. 2) hauptsächlich von dem Kristallisationsvermögen. Die mikrochemische Methode hat denn auch vornehmlich den Zweck, gut wahrnehmbare Kristalle des Reaktionsproduktes zu bekommen und dieses Ziel zu erreichen, am liebsten mit sehr kleinen Quantitäten und vorzüglich auch neben grösseren Mengen begleitender Stoffe.

Von grosser Wichtigkeit ist darum die zweckmäfsige Darstellung der mikrochemischen Präparate. Wenn man in einem Reagensrohre mikrokristallinische Niederschläge erzeugt durch Zusammenbringen zweier Lösungen (der des zu untersuchenden Stoffes und der des Reagenses, die man dann auch noch durch Schütteln mischt, so ergibt sich, dass die Niederschläge, auf den Objektträger gebracht, nur sehr selten zur mikroskopischen Untersuchung geeignet sind. Die Kristalle sind dann in den meisten Fällen

sehr klein und schwimmen in der Flüssigkeit umher. Statt nach dieser Methode wird unmittelbar auf dem Objektträger gearbeitet, — und gerade auf einer der Ecken, um das Zerspringen bei eventuell erforderlicher Erwärmung zu verhindern — und man gebraucht dabei Reagenzien in festem Zustande oder sonst in gesättigter Lösung. Diese Verbesserungen sind von Behrens eingeführt worden, obgleich er nicht deutlich ausspricht, warum diese Art zu arbeiten so viel bessere Resultate gibt. Behrens legt vor allem Nachdruck darauf, dass man Reagens und Lösung in möglichst konzentriertem Zustande zusammenbringen muss (Anleitung S. 8), aber die Erfahrung lehrt, dass man dadurch doch nicht in jedem Falle die schönsten Kristalle bekommt.

Ich halte das Arbeiten auf dem Objektträger selbst darum für höchst wichtig, weil die Stoffe dann in der horizontalen Schicht einer Flüssigkeit zusammengebracht werden. Der Einfluss dieses Umstandes muss in Zusammenhang mit einem zweiten Punkt betrachtet werden: nämlich der Stoff B (in der Regel das Reagens) wird in festem Zustande zu dem Stoffe A (in der Regel dem zu untersuchenden Stoff) hinzugefügt, der in aufgelöstem Zustande homogen verteilt ist, und zwar mit Hilfe eines Platindrahts oder eines dünnen Glasstäbchens am Rande des Tropfens, ohne jenen weiter zu bewegen. Der Stoff B löst sich auf und hat die Gelegenheit, während der folgenden Minuten, nicht gehindert von der Schwerkraft, sich ruhig durch Diffusion in dem Tropfen zu verbreiten. Dort wo der Stoff B in den Tropfen gebracht wurde, entsteht eine gesättigte (oder wenigstens sehr konzentrierte) Lösung desselben, und von diesem Punkte aus nach der gegenüber liegenden Seite des Tropfens, wo anfänglich die Konzentration null ist, nimmt dieselbe stufenweise ab. Der Erfolg hiervon ist, dass der Stoff B an den verschiedenen Punkten des Tropfens in allen möglichen Konzentrationen vorhanden ist. Und weil die Kristallisationsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes, welches aus A und B zusammengesetzt werden muss, unter übrigens gleichen Umständen abhängig ist von der Konzentration eines der beiden Stoffe (B), muss die Grösse der Kristalle, welche entstehen, verschieden sein, je nach der Entfernung des Punktes, wo der Stoff B eingebracht wurde. Bei grösserer Konzentration ist die Geschwindigkeit sehr gross, und dadurch sieht man öfters, dass nahe beim eingebrachten Reagens sehr viele und sehr kleine unbrauchbare Kristalle entstanden sind. An der gegenüber liegenden Seite ist die Geschwindigkeit sehr gering und man sieht wenige, aber auch noch sehr

kleine Kristalle, welche aus Mangel an Material (B) nicht grösser werden können und anfänglich noch klein bleiben, bis später durch Diffusion eine grössere Quantität des Stoffes B dieselben erreicht. Zwischen diesen beiden Punkten befindet sich eine Zone, wo sich die geeignetste Konzentration des Stoffes B befindet, so dass die Kristalle dort mit einer mäfsigen Geschwindigkeit wachsen und doch — gesetzt, dass von Stoff A überall eine genügende Quantität anwesend ist — genug Material finden, um sich vollständig zu entwickeln. In dieser Zone entstehen die schönsten und am meisten brauchbaren Kristalle für die mikrochemische Betrachtung.

Man kann die beschriebenen Verhältnisse zum Beispiel sehr deutlich beobachten bei der Kristallisation von Cäsiumstannichlorid, wenn man zu diesem Zwecke ein Körnchen von Cäsiumchlorid auf die Grenze einer mäfsig konzentrierten Lösung von Stannichlorid in konzentrierter Salzsäure bringt.

Es kann auch sein, dass bei dieser Art zu arbeiten die Konzentration des Stoffes A sich als nicht genügend oder zu stark zeigt, und dass man diese, ehe der Stoff B eingebracht wird, ändern muss, so dass man verdampfen muss, um eine grössere, verdünnen, um eine kleinere Konzentration zu bekommen. Deswegen ist es im allgemeinen zu empfehlen, das zur Verfügung stehende Material des gesuchten Stoffes nicht auf einmal bei einem Versuch zu verbrauchen und (wenigstens für Anfänger) Tropfen verschiedener Konzentration mit dem festen Reagens zu untersuchen.

Das Erhalten von guten Kristallpräparaten wird ganz und gar bedingt durch Konzentrationsverhältnisse, und weil das Arbeiten mit einem ziemlich flachen Tropfen auf einem horizontalen Objektträger das einfachste Mittel ist, um von einem der Stoffe (B) eine stufenweise — und also auch eine meist günstige — Konzentration zu bekommen, ist diese Methode für die mikrochemische Untersuchung sehr wichtig.

Es ist klar, dass im allgemeinen das Reagens ebenso gut der aufgelöste Stoff (A) und der gesuchte Stoff der fest eingebrachte (B) sein kann. Das ist indessen in der Praxis gewöhnlich weniger bequem; es gibt aber auch Fälle, wo diese Art des Arbeitens schönere oder schärfere Reaktionen gibt, (zum Beispiel wenn man mit Uranazetat auf Natrium und mit Rubidiumchlorid auf Kadmium prüft) und in diesem Falle wird dieselbe natürlich angewendet. Das kann namentlich der Fall sein bei der kristallinischen Abscheidung von

Doppelsalzen, welche im Sättigungsgleichgewicht sein können mit Lösungen von sehr ungleicher Konzentration der beiden Komponenten, so dass der Fall eintreten kann, bei welchem das Doppelsalz sehr schwer löslich ist bei grosser Konzentration von einem (A) der Komponenten, aber nicht bei grosser Konzentration des anderen (B). Wenn in diesem Falle der erste Komponent (A) das Reagens ist, so tut man am besten, von der Regel abzuweichen und zu einer gesättigten oder konzentrierten Lösung des Reagenses den zu untersuchenden Stoff (B) an einem Punkt zuzufügen.

Man muss sich im allgemeinen hüten vor dem Bewegen der Tropfen durch unvorsichtiges Verschieben des Objektträgers oder durch Rühren mit dem Platindraht beim Einführen des Reagens. Denn es ist in diesen Fällen sehr wahrscheinlich, dass nur sehr kleine und für den gedachten Zweck unbrauchbare Kristalle auftreten werden. Namentlich beim Kratzen mit dem Platindraht über den Objektträger entstehen Impfstreifen von gewöhnlich unsichtbar kleinen Kristallen, welche nur in einzelnen Fällen (Kobalt-Quecksilbersulfocyanat) zur Identifizierung des Reaktionsproduktes beitragen können. Im allgemeinen ist es wünschenswert, die Anzahl von Kristallisationszentren im Tropfen so viel als möglich zu beschränken, um gut ausgebildete Kristalle zu bekommen. Bei einer geringen Quantität des Stoffes ist natürlich einigen ausgewachsenen Exemplaren vor vielen unkenntlich kleinen für die Identifizierung der Vorzug zu geben. Ausser einer guten Reinigung des Objektträgers trägt auch das Ruhighalten des Tropfens viel dazu bei.

In einigen Fällen kann durch »Umkristallisieren« des Reaktionsproduktes ein besserer Erfolg erreicht werden. Hierunter versteht man ganz einfach das Auflösen der Substanz in der Flüssigkeit durch geringes Erwärmen, um sie danach durch Abkühlung (bisweilen, nachdem das Lösungsmittel teilweise verdampft ist) wieder auskristallisieren zu lassen. So erhält man zum Beispiel lange Kristalle von Gips (Reaktion auf Kalzium und Schwefelsäure) durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure, typische Kristallsterne von Baryumsulfat (und auch Strontiumsulfat) aus konzentrierter Schwefelsäure. Der Natur der Sache nach ist aber die Zahl der dazu geeigneten Verbindungen sehr beschränkt. Ein einziger Tropfen auf dem Objektträger kühlt gewöhnlich zu schnell ab oder verdunstet zu schnell, um dem Stoffe Gelegenheit zu geben, brauchbare Kristalle zu liefern. Nur wenn die

Löslichkeitsverhältnisse bei erhöhter Temperatur und bei Zimmertemperatur ziemlich günstig liegen, kann diese Umkristallisation einen guten Erfolg haben.

Einer ausgedehnteren Anwendung ist eine Kombination der mikrochemischen Fällung mit der Umkristallisation fähig. Wenn nämlich das Reaktionsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig löslich ist, kann der Fall eintreten, dass sich nur ein sehr feines Kristallpulver abscheidet. In diesem Falle kann man besser zum Ziele kommen, indem man die Fällung bei erhöhter Temperatur stattfinden lässt. Ein ziemlich grosser Tropfen der zu prüfenden Lösung wird zu diesem Zweck auf einer Ecke des Objektträgers bis zum Sieden erhitzt, dann wird der Objektträger vom Mikroflämmchen fortgenommen und das Reagens zugegeben. Man trachtet dabei so viel wie möglich so zu arbeiten, wie es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur als vorteilhaft für eine günstige Kristallisation gezeigt hat, und hält darum das Reagens möglichst in einer Ecke des Tropfens. Die viel grössere Diffusionsgeschwindigkeit aber bei der erhöhten Temperatur und die Konvexionsströme, welche beim Abkühlen entstehen, verursachen hier eine viel schnellere Mischung des Reagenses mit dem Tropfen. Weil langsames Abkühlen hierbei für eine gute Kristallisation vorteilhaft ist, bringt man den Objektträger während des Abkühlens in horizontale Lage und hält denselben vollkommen ruhig, am besten auf einer schlecht leitenden Unterlage (zum Beispiel auf einem flachen Kork). Auf diese Weise bekommt man brauchbare Kristalle von Kaliumkobaltnitrit und Arsenjodid, welche Verbindungen sonst viel zu fein auskristallisieren. In einigen Fällen (zum Beispiel bei Magnesiumammoniumphosphat) zeigt sich auch Temperaturerhöhung als sehr nützlich, um während der Fällung die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Bisweilen muss man auch in Betracht ziehen, dass bei dieser Erwärmung (auf einem Mikrogasflämmchen) der Tropfen in eine Atmosphäre gebracht wird, die reich an Kohlendioxyd ist und auch Spuren von Schwefelsäure enthält, welche vom Tropfen aufgenommen werden können.

Ein Faktor, von welchem ausserdem in einigen Fällen das Gelingen von mikrochemischen Kristallpräparaten abhängt, ist der Einfluss, welchen andere gelöste Stoffe auf das Kristallisationsvermögen oder auf den kristallinischen Habitus des Reaktionsproduktes[1]) ausüben, und

[1]) Siehe Jaeger. Chem. Weekbl. 1905, S. 334.

welcher nützlich oder schädlich wirken kann. So gelingt die Reaktion auf Wismut mit Kaliumbioxalat ungemein gut in verdünnter salpetersaurer Lösung, dagegen sehr schlecht in verdünnter salzsaurer Lösung, obgleich doch keine dieser beiden Säuren einen Anteil hat an der Bildung des Reaktionsproduktes (Kaliumwismutoxalat). Ebenso zeigt sich die Anwesenheit eines Kaliumsalzes als günstig für die Kristallbildung des Manganoxalats. Umgekehrt stören Ammoniaksalze öfters, und es muss auch in dieser Richtung wahrscheinlich die Hauptursache für das Ausbleiben der kristallinischen Fällung gesucht werden, wenn die gesuchte Substanz von einer grossen Quantität anderer Salze begleitet ist. (Siehe oben). Von diesen Störungen[1]) werden durch Behrens im Texte seiner Anleitung (siehe u. a. Seite 10) wohl einige genannt, aber bei Weitem nicht alle.

Die Tatsache, dass die Kristallbildung von so viel Umständen abhängig ist, ist die Ursache, dass lange nicht jedes willkürliche Kristallprodukt geeignet ist zum mikrochemischen Erkennungsmittel eines Stoffes. Von den möglichen Reaktionsprodukten muss man in erster Stelle natürlich diejenigen wählen, welche wenig löslich und zugleich kristallinisch sind. Danach muss konstatiert werden, ob der erhaltene Stoff sich durch sein kristallinisches Aussehen von anderen Produkten, welche mit demselben Reagens und anderen Stoffen erhalten werden, hinreichend unterscheidet. Und schliesslich muss man mittels Proben untersuchen, auf welche Weise mit der geringsten Quantität des zu prüfenden Stoffes die schönsten Kristalle entstehen.

Behrens und seine Vorgänger haben eine Menge von brauchbaren Reaktionen auf diese Weise gefunden, aber es ist auf diesem Gebiete bestimmt mehr zu leisten. Das Gebiet der Doppelsalze und der mehrfach molekularen Salze muss speziell noch mehr systematisch untersucht werden. Doch ist man mittels der mikrochemischen Untersuchungsmetbode mit den Reaktionen, welche jetzt zu Gebote stehen, ziemlich imstande, alle Metalle zu identifizieren mit einem Mafse von Sicherheit, welche jene der makroanalytischen Methode weit übertrifft.

---

[1]) Wahrscheinlich muss das Ausbleiben der Reaktion mit Thalliumsalz auf Goldchlorid, wenn Natriumchlorid anwesend ist, hierzu gerechnet werden. Huysse (siehe Atlas Tafel XVI, 3) beklagt sich, weil ihm diese Reaktion nie gelang. Vielleicht benutzte er das pharmazeutische Golddoppelsalz ($AuCl_3 + 3NaCl$).

Die mikrochemische Untersuchungsmethode ist von jedem Chemiker in einigen Wochen zu erlernen. Dass dieselbe jedoch nur für bestimmte Fälle (speziell für die Untersuchung von Mineralien, Glas[1]) und Legierungen) in der Praxis in Gebrauch genommen ist, muss dem oben erwähnten Umstand zugeschrieben werden, dass nämlich der Ausführung der mikrochemischen Reaktionen eine Trennung vorhergehen muss. Für die vorgenannten speziellen Fälle sind Trennungsmethoden ausgearbeitet (für Legierungen siehe Behrens' Anleitung), welche sich bequem mit geringen Quantitäten auf dem Objektträger oder mit anderen mikrochemischen Geräten ausführen lassen.

Für die allgemeine quantitative Analyse von Basen und Säuren ist jedoch die Methode noch nicht im Gebrauche, und die mikrochemischen Reaktionen werden nur hier und da angewandt wie zur Ergänzung bei den gewöhnlichen qualitativen Analysen, wenn die dort erhaltenen Reaktionsprodukte zufällig dazu geeignet sind. Von Behrens ist zwar in seiner Anleitung (S. 152—155) ein System zur Trennung der Metalle in Gruppen und der einzelnen Metalle in jeder Gruppe angegeben, welche Einteilung auf die Fällung der Chloride, Jodide, Karbonate und Oxalate nacheinander gegründet ist; er hütete sich also vor Schwefelwasserstoff als Gruppenreagens. Ein jeder, der dieses System angewandt hat, gesteht aber, dass es unzweckmäfsig ist. Speziell für die Analyse von Gemengen von Basen in willkürlichen Verhältnissen zeigten sich die angegebenen Trennungen unbrauchbar.

Ich glaube es ist am besten, vorläufig das erprobte und allgemein angenommene System zur Gruppentrennung beizubehalten. Der Gebrauch von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bildet dabei kein Hindernis, denn man braucht doch nicht notwendig die ganze Analyse mit der ganzen Gruppentrennung auf dem Mikroskopiertische auszuführen. Weil es sich in der Praxis gewöhnlich um den Nachweis kleinerer Quantitäten eines Stoffes neben grossen Quantitäten eines anderen handelt (siehe oben), so ist es sogar wünschenswert, bei der Analyse von beträchtlichen Quantitäten auszugehen, welche nicht auf dem Objektträger untersucht werden können.

Wenn man die gewöhnliche Gruppentrennung beibehält, hat man erstens den Vorteil einer erprobten Methode, von welcher die Erfahrung

[1]) Hemmes, Mikrochemische Analyse von Glas. Groningen, Scholtens & Zn.

welcher nützlich oder schädlich wirken kann. So gelingt die Reaktion auf Wismut mit Kaliumbioxalat ungemein gut in verdünnter salpetersaurer Lösung, dagegen sehr schlecht in verdünnter salzsaurer Lösung, obgleich doch keine dieser beiden Säuren einen Anteil hat an der Bildung des Reaktionsproduktes (Kaliumwismutoxalat). Ebenso zeigt sich die Anwesenheit eines Kaliumsalzes als günstig für die Kristallbildung des Manganoxalats. Umgekehrt stören Ammoniaksalze öfters, und es muss auch in dieser Richtung wahrscheinlich die Hauptursache für das Ausbleiben der kristallinischen Fällung gesucht werden, wenn die gesuchte Substanz von einer grossen Quantität anderer Salze begleitet ist. (Siehe oben). Von diesen Störungen[1]) werden durch Behrens im Texte seiner Anleitung (siehe u. a. Seite 10) wohl einige genannt, aber bei Weitem nicht alle.

Die Tatsache, dass die Kristallbildung von so viel Umständen abhängig ist, ist die Ursache, dass lange nicht jedes willkürliche Kristallprodukt geeignet ist zum mikrochemischen Erkennungsmittel eines Stoffes. Von den möglichen Reaktionsprodukten muss man in erster Stelle natürlich diejenigen wählen, welche wenig löslich und zugleich kristallinisch sind. Danach muss konstatiert werden, ob der erhaltene Stoff sich durch sein kristallinisches Aussehen von anderen Produkten, welche mit demselben Reagens und anderen Stoffen erhalten werden, hinreichend unterscheidet. Und schliesslich muss man mittels Proben untersuchen, auf welche Weise mit der geringsten Quantität des zu prüfenden Stoffes die schönsten Kristalle entstehen.

Behrens und seine Vorgänger haben eine Menge von brauchbaren Reaktionen auf diese Weise gefunden, aber es ist auf diesem Gebiete bestimmt mehr zu leisten. Das Gebiet der Doppelsalze und der mehrfach molekularen Salze muss speziell noch mehr systematisch untersucht werden. Doch ist man mittels der mikrochemischen Untersuchungsmethode mit den Reaktionen, welche jetzt zu Gebote stehen, ziemlich imstande, alle Metalle zu identifizieren mit einem Mafse von Sicherheit, welche jene der makroanalytischen Methode weit übertrifft.

---

[1]) Wahrscheinlich muss das Ausbleiben der Reaktion mit Thalliumsalz auf Goldchlorid, wenn Natriumchlorid anwesend ist, hierzu gerechnet werden. Huysse (siehe Atlas Tafel XVI. 3) beklagt sich, weil ihm diese Reaktion nie gelang. Vielleicht benutzte er das pharmazeutische Golddoppelsalz ($AuCl_3 + 3NaCl$).

Die mikrochemische Untersuchungsmethode ist von jedem Chemiker in einigen Wochen zu erlernen. Dass dieselbe jedoch nur für bestimmte Fälle (speziell für die Untersuchung von Mineralien, Glas[1]) und Legierungen) in der Praxis in Gebrauch genommen ist, muss dem oben erwähnten Umstand zugeschrieben werden, dass nämlich der Ausführung der mikrochemischen Reaktionen eine Trennung vorhergehen muss. Für die vorgenannten speziellen Fälle sind Trennungsmethoden ausgearbeitet (für Legierungen siehe Behrens' Anleitung), welche sich bequem mit geringen Quantitäten auf dem Objektträger oder mit anderen mikrochemischen Geräten ausführen lassen.

Für die allgemeine quantitative Analyse von Basen und Säuren ist jedoch die Methode noch nicht im Gebrauche, und die mikrochemischen Reaktionen werden nur hier und da angewandt wie zur Ergänzung bei den gewöhnlichen qualitativen Analysen, wenn die dort erhaltenen Reaktionsprodukte zufällig dazu geeignet sind. Von Behrens ist zwar in seiner Anleitung (S. 152—155) ein System zur Trennung der Metalle in Gruppen und der einzelnen Metalle in jeder Gruppe angegeben, welche Einteilung auf die Fällung der Chloride, Jodide, Karbonate und Oxalate nacheinander gegründet ist; er hütete sich also vor Schwefelwasserstoff als Gruppenreagens. Ein jeder, der dieses System angewandt hat, gesteht aber, dass es unzweckmäfsig ist. Speziell für die Analyse von Gemengen von Basen in willkürlichen Verhältnissen zeigten sich die angegebenen Trennungen unbrauchbar.

Ich glaube es ist am besten, vorläufig das erprobte und allgemein angenommene System zur Gruppentrennung beizubehalten. Der Gebrauch von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bildet dabei kein Hindernis, denn man braucht doch nicht notwendig die ganze Analyse mit der ganzen Gruppentrennung auf dem Mikroskopiertische auszuführen. Weil es sich in der Praxis gewöhnlich um den Nachweis kleinerer Quantitäten eines Stoffes neben grossen Quantitäten eines anderen handelt (siehe oben), so ist es sogar wünschenswert, bei der Analyse von beträchtlichen Quantitäten auszugehen, welche nicht auf dem Objektträger untersucht werden können.

Wenn man die gewöhnliche Gruppentrennung beibehält, hat man erstens den Vorteil einer erprobten Methode, von welcher die Erfahrung

[1]) Hemmes, Mikrochemische Analyse von Glas. Groningen, Scholtens & Zn.

gelehrt hat, dass sie eine hinreichend scharfe Trennung gibt, und deren Fehler wir kennen.

Und zweitens ist es ein Vorteil, dass in Verbindung mit der gebräuchlichen Gruppentrennung auch die mikrochemische Analyse die beste Aussicht hat, von den Chemikern allgemeiner angewandt zu werden.

Deshalb habe ich für jede Gruppe der Metalle eine Trennungsmethode ausgearbeitet, welche ich in einigen aufeinander folgenden Aufsätzen veröffentlichen werde. Ich gehe dabei von dem Gedanken aus, dass die folgenden Gruppen von Metallen auf die bekannte Weise getrennt sind, und dass jede dieser Gruppen weiter auf dem mikrochemischen Arbeitstisch der Analyse unterworfen wird.

1. Die in Wasser nicht oder wenig löslichen Chloride von Silber, Quecksilber und Blei.
2. Die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, welche aus der Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure gefällt sind.
3. Die Nitrate der Metalle Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium, welche durch Lösung ihrer Sulfide in Salpetersäure erhalten sind.
4. Das Sulfid von Quecksilber, welches, in Salpetersäure unlöslich, zurückbleibt und begleitet wird von Schwefel, aber auch noch Reste der Metalle aus der vorigen Gruppe enthalten kann.
5. Die Chloride von Nickel und Kobalt, welche aus den in kalter normaler Salzsäure unlöslichen Sulfiden der Eisengruppe erhalten sind durch Behandlung mit Königswasser, Verjagen der überschüssigen Säure und Überführung in Chloride.
6. Die Hydroxyde der dreiwertigen Metalle der Eisengruppe: Eisen, Aluminium und Chrom.
7. Die in Lösung zurückgebliebenen Metalle derselben Gruppe: Mangan und Zink.
8. Die Karbonate der Erdalkalimetalle: Kalzium, Strontium und Baryum.
9. Die »Restgruppe« der Metalle, welche gelöst zurückbleiben: Magnesium, Lithium, Kalium und Natrium.
10. Die »unlöslichen Substanzen«.

Bei der mikrochemischen Analyse dieser Gruppen werden auch verschiedene bekannte und einige neu angegebene mikrochemische Reaktionen näher besprochen. Die dabei angegebenen Empfindlichkeitsgrenzen sind nicht immer auf 1 *cmm* bezogen, doch sind darunter meistens die überhaupt noch zu erkennenden Quantitäten verstanden. Vor allem

aber wird Wert darauf gelegt werden, in wie weit die Reaktionen unabhängig sind von begleitenden Metallen, und, wenn eine Trennung erforderlich ist, welches das Grenzverhältnis ist, bei welchem die Analyse noch ausgeführt werden kann.

Die Beschreibung der Arbeitsmethoden, welche das Ergebnis der Erfahrung von einigen Jahren sind und welche mit mehreren Praktikanten im chemischen Universitätslaboratorium durchgeprüft worden sind, wird so deutlich wie möglich gegeben werden. Man bedenke aber, dass weder eine Beschreibung, noch Abbildungen imstande sein werden, alle Einzelheiten solch' einer minutiösen Art zu arbeiten, wie es bei der mikrochemischen Analyse notwendig ist, anschaulich zu machen, und dass deswegen eine Vorübung mit bekannten Gemengen notwendig bleibt, ehe man durch Anwendung der Methode bei praktischen Fällen jenes Mafs von Sicherheit erreicht, welches man braucht, um Schlüsse ziehen zu können.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen einiger Schwermetall-Salze.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Von

Hans Reckleben, Georg Lockemann und Alfred Eckardt.

Bei seinen Versuchen über katalytische Zersetzung des Arsenwasserstoffs sah sich der eine von uns [1]) veranlasst, nach einer brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung desselben in Gasgemischen zu suchen. Die vielen sich widersprechenden Angaben über diesen Gegenstand, welche sich überall in der chemischen Literatur zerstreut finden, waren der beste Beweis, dass es noch an zuverlässigen und bequemen Methoden mangelt, und bewogen uns, die Reaktionen des giftigen Gases eingehend zu untersuchen. Dabei kam es uns hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob nicht auf Grund einer Absorption des Gases nach gewöhnlichen gasanalytischen Methoden eine schnelle und völlig einwandfreie Arsenbestimmung ausführbar ist.

Es genügt naturgemäfs nicht, wenn die durch Messen der Volumänderung des Gasgemisches erhaltenen Analysen unter sich überein-

[1]) Lockemann, Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 491, (1905).

stimmen, sondern es ist vor allem erforderlich, dass die Volumabnahme auch dem tatsächlichen Gehalt an Arsenwasserstoff entspricht. Zu diesem Zweck mussten wir zunächst feststellen, ob eins der bisher bekannten Verfahren wirklich einwandfreie Analysenresultate ergäbe, beziehungsweise, wie solche zu erlangen sein würden. Wir waren also gezwungen, den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf verschiedene Reagenzien eingehend nachzuprüfen.

Die genaue Kenntnis der einzelnen Reaktionen hat nicht nur theoretisches Interesse, sondern auch für die Fabrikpraxis ergeben sich daraus oft sehr wichtige Fingerzeige. Bei der ausserordentlichen Giftigkeit des Arsenwasserstoffs, welche schon in den mannigfachsten Betrieben eine grosse Zahl von Opfern [1]) gefordert hat, ist es sehr natürlich, dass ihm die chemische Technik erhöhte Aufmerksamkeit schenkt. Wir wollen hier nur auf die vom Reichsversicherungsamt am 24. Februar 1906 erlassenen Betriebsvorschriften [2]), sowie auf ein Preisausschreiben der chemischen Berufsgenossenschaft [3]) hinweisen. Da eine Verunreinigung des Wasserstoffs durch Arsenwasserstoff bei Verwendung arsenhaltiger Materialien gar zu häufig vorkommt, so ist die Zahl der hierbei in Betracht kommenden Betriebe kaum auszudenken.

Bei unseren Versuchen benutzten wir ein Gemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff; auch in der Praxis kommt unvermischter Arsenwasserstoff wohl kaum vor, sondern meist ein Gemisch desselben mit Wasserstoff und bisweilen auch mit anderen Gasen. Wir haben über Arsenwasserstoff bereits im Beginn des vorigen Jahres eine Abhandlung [4]) veröffentlicht; die darin mitgeteilten Resultate werden nunmehr durch die jetzt vorliegenden Versuche erweitert und vervollständigt. Daher lässt es sich nicht umgehen, der besseren Übersicht und Vollständigkeit halber einen Teil der damals veröffentlichten Versuche hier zu wiederholen.

Die in der Laboratoriumspraxis gebräuchlichen Bücher behandeln die Gase meist sehr stiefmütterlich und bringen demgemäfs über den Arsenwasserstoff gewöhnlich nicht viel mehr als den Nachweis im

[1]) Vanino, Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 856, (1902).

[2]) Unfallverhütungsvorschriften gegen Vergiftung durch Arsenwasserstoff. Reichsanzeiger, 10. März 1906.

[3]) Chemische Industrie 1905, S. 512.

[4]) Reckleben und Lockemann, Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 275, (1906).

Marsh'schen Apparat oder nach der Gutzeit'schen Methode; eine quantitative Bestimmung ist fast nirgends angegeben. Nur Treadwell[1]) erwähnt gelegentlich der qualitativen Analyse, dass für die quantitative Umsetzung mit Silbernitrat nach der Formel:

$$H_3As + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 6\,HNO_3$$

die Neutralisation der entstehenden Salpetersäure durch Ammoniak notwendig ist. Ausserdem führt er in der quantitativen Analyse eine auf der Gutzeit'schen Reaktion beruhende kolorimetrische Bestimmung an, welche er selbst in Gemeinschaft mit Comment ausgearbeitet hat.

Man sollte nun meinen, die Bücher über technische Analyse oder diejenigen, welche sich ausschliesslich mit Untersuchung von Gasen befassen, würden diesen Gegenstand etwas ausführlicher behandeln. Aber hier sind Lunge[2]) und Hempel[3]) die einzigen, die wirklich eine quantitative Bestimmung des Arsenwasserstoffs angeben, und zwar führen beide die von Treadwell bei der qualitativen Analyse erwähnte Umsetzung mit verdünnter Silberlösung an. Lunge empfiehlt die Bestimmung des verbrauchten Silbernitrats, Hempel dagegen die gewichtsanalytische Bestimmung des in Lösung gegangenen Arsens. Ferner ist in Muspratt's Chemie[4]) noch eine von Drehschmidt verfasste ausführliche Zusammenstellung enthalten, in welcher neben der gewichtsanalytischen auch die jodometrische Bestimmung der durch Absorption mit Silberlösung entstandenen arsenigen Säure erwähnt ist. Die gleichfalls hier angegebene Methode, das Gas bei Abwesenheit von Sauerstoff über erhitzten Platinasbest zu leiten und entweder die Volumzunahme oder das abgeschiedene Arsen zu bestimmen, wird wohl nur in den seltensten Fällen angewandt werden können, da ein absolut sauerstofffreies Gas sehr schwer darzustellen ist. Wir haben diese Methode deshalb ganz ausser Betracht gelassen und somit nur die auf der Reaktion mit Silbernitrat beruhenden Arbeitsweisen zu berücksichtigen. Auch in der sonstigen Literatur haben wir die Verwendung von anderen als Silberlösungen zur quantitativen Analyse nicht gefunden. Diese sind auch nach unserer Erfahrung von den Schwermetallsalzen die geeignetsten, und wir haben uns dementsprechend mit ihnen eingehender beschäftigt als mit den Salzen anderer Schwermetalle.

---

[1]) Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie, 4. Aufl., I. 193, (1906); II, 155, (1907).
[2]) Chem. techn. Unters. I, 933, (1904).
[3]) Gasanalyt. Meth., 3. Aufl., 220, (1900).
[4]) 4. Aufl., Bd. 3, S. 1129, (1891).

Wir haben auch das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Halogene, deren Säuren und einige andere oxydierend wirkende Reagenzien untersucht und werden darüber in einer späteren Abhandlung berichten.

Darstellung und Aufbewahrung des Gases.

Das Arsen aus der gewogenen Menge einer Arsenverbindung durch naszierenden Wasserstoff quantitativ in Arsenwasserstoff überzuführen, gelingt nur, wenn man verhältnismäfsig kleine Mengen anwendet. Das so hergestellte Gasgemisch würde immer nur einen sehr geringen Prozentgehalt an Arsen enthalten und wäre daher für unsere Untersuchungen ungeeignet. Für diese war vielmehr die Verwendung eines Gases mit höherem Arsengehalt wünschenswert. Bei Darstellung eines derartigen Gases wird jedoch stets ein Teil des angewendeten Arsens aus der Lösung in fester Form abgeschieden, und wir konnten daher von vornherein nicht wissen, wieviel in Arsenwasserstoff übergeführt werden würde. Daher war eine Kontrolle unserer Analysenresultate nur dadurch gesichert, dass wir ein geeignetes Gasgemisch von möglichster Haltbarkeit längere Zeit vorrätig hielten, von welchem nach einander mehrere Analysen gemacht werden konnten. Nach Brunn[1]) ist ein wesentlicher Faktor für die Erfüllung dieser Forderung die Abwesenheit von Sauerstoff; das wird durch unsere Erfahrungen vollkommen bestätigt. Wir verfuhren daher nach einigen Vorversuchen bei der Darstellung unseres Gasgemisches folgendermafsen:

Eine Saugflasche (oder ein Erlenmeyerkolben) von etwa $^1/_2$ *l* Inhalt wurde mit Zink und so viel Wasser beschickt, dass das Zink davon vollständig bedeckt war. Durch einen mittels Gummistopfens auf dem Kolben luftdicht befestigten Tropftrichter, dessen obere Öffnung mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwickler in Verbindung stand, wurde Wasserstoff eingeleitet, während der als Gasaustritt dienende seitliche Ansatz des Kolbens (oder eine zweite Durchbohrung des Gummistopfens) mit den vorgelegten zwei Waschflaschen verbunden war. Ein sorgfältiges Waschen des Gases mit Wasser ist notwendig, weil schon geringe Spuren mitgerissener Säure zersetzend wirken. Ferner müssen die Zinkstückchen vollständig mit Wasser bedeckt sein, da sonst trotz stundenlangen Durchleitens von Wasserstoff das Metall hartnäckig Sauer-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3202, (1899).

stoff zurückhält, welcher später bei der Entwicklung des arsenhaltigen Gases dieses verunreinigt.

Die Versuche, die letzten Spuren von Sauerstoff zurückzuhalten, indem man das Gas über frisch geschmolzenen Phosphor oder gar durch geschmolzenen Phosphor hindurchleitete, wurden wieder aufgegeben, da auch hierbei meist kein haltbares Gas erzielt werden konnte. Vorversuche, die in dieser Richtung gemacht wurden, ergaben allerdings, dass die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Phosphor nur eine ganz geringe ist. Aber bei längerer Versuchsdauer überzog sich doch der Phosphor mit einer braunen Schicht, die ihn unwirksam machte; ausserdem lag die Befürchtung nahe, dass nach Soubeiran[1]) Phosphorwasserstoff entstände, welcher sehr unbeständig ist und bei seinem Zerfall die Zersetzung des Arsenwasserstoffs einleiten und fördern könnte.

War nun in oben geschilderter Weise sämtliche Luft aus dem Apparat verdrängt, so wurde die letzte Waschflasche mit dem Gasometer verbunden und durch Schliessen des Hahnes am Tropftrichter der Wasserstoffstrom unterbrochen. Nach Entfernung des Kipp'schen Apparates begann nun die Entwicklung des arsenwasserstoffhaltigen Gases durch tropfenweises Zufliessen einer gesättigten Lösung von Arsentrioxyd in konzentrierter Salzsäure. Gleichzeitig wurde das Entwicklungsgefäss durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, damit sich nicht die endotherme Verbindung H_3As [ihre Bildungswärme[2]) beträgt — 36700 Kalorien] infolge der Reaktionswärme des naszierenden Wasserstoffs schon im Entstehungszustand zum grossen Teil unter Arsenabscheidung wieder zersetzt. Ausserdem durfte die Gasentwicklung auch aus dem Grunde nicht zu stürmisch sein, weil sonst ein sorgfältiges Waschen nicht möglich gewesen wäre.

Als Aufbewahrungsgefäss für das Gasgemisch diente nun stets ein Flaschengasometer[3]) (Fig. 37 auf Seite 675), da dieses das einzige ist, in welchem das Gas während der Aufbewahrung weder mit Glasschliffen, noch auch mit Kautschuk in Berührung ist, und da ausserdem nur durch dieses ein völlig gefahrloses Arbeiten mit dem giftigen Gase garantiert war. Bei anderen Versuchen hatte es sich herausgestellt, dass die Sperrflüssigkeit bei der Berührung mit Kautschukstopfen aus diesen Schwefel

[1]) Annales de Chimie et de Physique **43**, 407, (1830).

[2]) Ogier, Annales de Chimie et de Physique [5] **20**, 17, (1880).

[3]) Reckleben und Lockemann, Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **1**, 238, (1906).

aufnimmt; daher wurde über den Stopfen der Glasflasche A eine etwa 2—3 *mm* dicke Quecksilberschicht gebracht. Somit war die Sperrflüssigkeit und dadurch auch gleichzeitig das Gas während der Aufbewahrung gegen die Einwirkung des Kautschuks vollständig geschützt. Da ausgekochtes Wasser nach kurzer Zeit doch wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, so wurde als Sperrflüssigkeit wegen der geringeren Fähigkeit, Gase zu lösen, eine konzentrierte Kochsalzlösung genommen. Aber auch in dieser ist Sauerstoff nicht ganz unlöslich; daher suchten wir nach einer geeigneteren Sperrflüssigkeit.

Fig 37.

Nach der Angabe von Moissan[1]) ist das Gas bei Abwesenheit von Feuchtigkeit lange unzersetzt haltbar. Es wäre also von grossem Vorteil, wenn man nicht auf Wasser oder wässrige Lösungen angewiesen wäre. Quecksilber ist nicht verwendbar, da sich Arsenwasserstoff in Berührung damit sehr schnell zersetzt. Wir richteten also unser Augenmerk auf organische Flüssigkeiten, von denen einige wegen ihres sonst indifferenten Verhaltens Berücksichtigung zu verdienen schienen, und prüften, wie sich Arsenwasserstoff diesen gegenüber verhält.

Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff waren wegen ihrer grossen Dampftension wenig geeignet. Wurde das Gas über einer dieser Flüssigkeiten aufgefangen oder damit geschüttelt, so nahm das Volum desselben stark zu, konnte aber durch Schütteln mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Mafs reduziert werden. Bei längerem Stehenlassen oder Schütteln fand jedoch eine Zersetzung des Gases statt, welche daran kenntlich war, dass sich die Flüssigkeit dunkel färbte, oder sich sogar schwarze Flocken abschieden. Erfahrungsgemäfs wirkt abgeschiedenes Arsen katalytisch beschleunigend auf die Zersetzung des Arsenwasserstoffs, und darauf ist es wohl zurückzuführen, dass wir beim Alkohol mitunter bedeutende Volumvermehrung des Gases beobachten

[1]) Traité de Chimie min. I, 817, (1904).

konnten. Ein weiterer Übelstand machte sich dadurch bemerkbar, dass der Arsenwasserstoff durch diese Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck ziemlich leicht hindurch diffundierte.

Etwas besser hielt sich das Gas über Glyzerin, welches nur gelb gefärbt wurde, ohne dass es zur Abscheidung eines Niederschlages kam. Aber die Löslichkeit in Glyzerin ist etwas grösser, und auch wegen seiner sonstigen Eigenschaften schien es für unsere Zwecke nicht besonders geeignet.

Brunn[1]) verwendet als Sperrflüssigkeit für Antimonwasserstoff frisch destilliertes Petroleum. Dieses ist aber, ebenso wie auch Benzol und Paraffinöl, für Arsenwasserstoff wenig brauchbar. Die Löslichkeit des Gases war zu gross, und nach sehr kurzer Zeit waren die Flüssigkeiten bereits durch abgeschiedenes Arsen dunkel geworden.

In allen Fällen, in welchen trotz der eingetretenen Zersetzung des Gases eine Volumvermehrung nicht stattgefunden hat, muss eine Oxydation des Arsenwasserstoffs angenommen werden. Da die betreffenden Flüssigkeiten selber nicht oxydierend wirken können, da ausserdem das zu den Versuchen verwendete Gas sauerstofffrei war, so muss der Luftsauerstoff an der Reaktion beteiligt sein. Wir verfuhren in der Weise, dass wir eine abgemessene Menge des Gases in eine einfache, mit der zu prüfenden Flüssigkeit beschickte Pipette überfüllten. In der einen Kugel muss also etwas Gas von der Flüssigkeit gelöst werden, während in der anderen offenen Kugel Luft, beziehungsweise Sauerstoff aufgenommen wird. Auf diese Weise kommt innerhalb der Flüssigkeit eine Vereinigung der beiden Gase unter Arsenabscheidung zu stande, und so ist es erklärlich, warum diese Abscheidung nicht an den Glaswandungen oder der Flüssigkeitsoberfläche beobachtet werden kann.

Da es sich inzwischen herausgestellt hatte, dass eine frisch ausgekochte, konzentrierte Chlornatriumlösung unseren Anforderungen vollkommen genügte, so wurde von weiteren Versuchen mit organischen Flüssigkeiten Abstand genommen. Die Kochsalzlösung wurde noch möglichst heiss in das Flaschengasometer eingefüllt, damit sie sich nicht so leicht beim Umgiessen wieder mit Luft sättigen konnte.

Zwar zeigte sich auch bei dieser bisweilen eine ziemlich schnell auftretende Schwärzung. Aber in solchen Fällen stellte es sich dann

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3205, (1889).

heraus, dass die Schuld nicht der Kochsalzlösung, sondern einem geringen Sauerstoffgehalt des Gases beizumessen war.

So gelang es uns, Gasgemische bis zu einem Gehalt von 26 % H_3As mehrere Monate aufzubewahren, ohne dass der Arsengehalt um mehr als 0,5 % abnahm. Um eine etwaige Einwirkung des Lichtes [1]), die wir jedoch für sehr unbedeutend halten, zu vermeiden, wurde um die Gasflasche ein Stück braunes Papier gehängt.

Ausführung der Analysen.

Das Messen der Gasvolumina erfolgte in einer mit engem Wassermantel umgebenen Bürette (Figur 38) von 100—200 *cc* Inhalt, deren unteres, in $^1/_{10}$ *cc* geteiltes, 50 *cc* fassendes Rohr nach Schellbach mit blauem Streifen auf weissem Grunde hinterlegt war. Von den früher als Niveaugefäss benutzten, am Boden tubulierten Flaschen [2]) sind wir jedoch wieder abgekommen; wir verwenden jetzt zylindrische Niveaugefässe, welche ein genaueres Ausgleichen des Flüssigkeitsdruckes bei der Ablesung gestatten.

Fig. 38.

Die Einwirkung der Gase auf die verschiedenen Flüssigkeiten nahmen wir, wenn es nicht anders erwähnt ist, immer in Gaspipetten vor, da wir nur so uns jederzeit die Gewissheit verschaffen konnten, ob die Reaktion beendet war, dass heisst, ob das Gasvolumen konstant blieb. Da Arsenwasserstoff ein Nichtelektrolyt ist, so ist es wohl selbstverständlich, dafs die Absorption des Gases sich langsamer vollzieht, als wenn eine Ionenreaktion vorläge. Man muss daher eine möglichst ausgibige Berührung anstreben [3]), und dies geschieht am zweckmäfsigsten durch kürzeres oder längeres Schütteln. Ein blosses Herüber- und Hinüberdrücken des Gases würde nur in den seltensten Fällen und erst nach sehr häufiger Wiederholung zu einer quantitativen Einwirkung

[1]) Berthelot, Comptes rendus **93**, 615, (1881).

[2]) Wie wir nachträglich bemerkten, ist diese Anordnung auch von Bunte und Jüptner benutzt: Diese Zeitschrift **23**, 55, (1884).

[3]) Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie IV. Auflage, S. 86, (1904).

führen. Bei gutem Schütteln dagegen war in vielen Fällen die Absorption in $^1/_4$—$^1/_2$ Minute beendet. Beanspruchte sie eine längere Zeit, so bedienten wir uns einer Schüttelmaschine, wie sie M. Siegfried[1]) für die Ausführung von Bestimmungen nach Kjeldahl empfohlen hat.

Da die Reaktionsflüssigkeit nach beendeter Absorption weiter untersucht werden sollte, so blieb vor Beginn der Arbeit die Verbindungskapillare zwischen Bürette und Pipette mit Luft gefüllt, und nach Oeffnen des Quetschhahnes an der letzteren wurde die Höhe der Flüssigkeitsoberfläche in der Pipettenkapillare durch einen Strich markiert. Erst dann wurde der Glashahn der Bürette geöffnet und das Gas in die Pipette übergefüllt, bis ein Teil der Sperrflüssigkeit in die Pipettenkapillare eingedrungen war. So war während des Schüttelns ein guter Verschluss gesichert. Je nach Bedarf wurde nun $^1/_4$ oder $^1/_2$ Minute lang gut geschüttelt, das unabsorbiert gebliebene Gas in die Bürette zurückgebracht und sein Volumen ermittelt. Blieb nach erneutem Schütteln des Gases mit dem Reagens das Gasvolumen unverändert, so betrachteten wir die Absorption für beendet. Vor der endgiltigen Ablesung des restierenden Gasvolumens überzeugten wir uns nun, dass die Flüssigkeit in der Pipettenkapillare wieder die anfängliche Höhe innehatte, kontrollierten, ob Druck und Temperatur sich während des Versuchs etwa geändert hatten, und ob die Flüssigkeit an den Büretten-wandungen gut abgeflossen war (dazu waren einige Minuten erforderlich). Bei dieser Gelegenheit wollen wir auch noch erwähnen, dass das zur Ermittelung des Luftdrucks benutzte Barometer in demselben Zimmer aufgehängt war. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass bei verschieden starker Ventilation der einzelnen Räume ein und derselben Etage der Luftdruck in denselben ganz bedeutende Differenzen zeigt.

Da es sich im Laufe der Versuche herausstellte, dass von anfangs sehr gut wirkenden Lösungen häufig die letzten, quantitativ nicht mehr bestimmbaren Spuren von Arsenwasserstoff sehr schwer absorbiert wurden, so unterzogen wir zum Schlusse das Restgas einer qualitativen Prüfung, indem wir es entweder mit Hilfe einer engen Glasröhre durch einige Tropfen Silberlösung, oder gegen ein mit Silberlösung getränktes Stückchen Fliesspapier strömen liessen.

Um zwecks weiterer Untersuchung die Einwirkungsprodukte aus den Pipetten bequem und verlustlos in andere Gefässe überfüllen zu

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **41**, 1, (1903); diese Zeitschrift **43**, 325.

können, war an der tiefsten Stelle des Verbindungsrohres zwischen beiden Pipettenkugeln ein Rohr mit weit gebohrtem Hahn angesetzt. (Figur 38 auf Seite 678.)

Einwirkung auf Silbersalze.

Silbernitrat: Das empfehlenswerteste Absorptionsmittel für die Bestimmung von Arsenwasserstoff ist Silbernitrat. Seine Einwirkung ist je nach der Konzentration eine verschiedene. Bei Anwendung einer konzentrierten Silberlösung (zirka 50 %) verläuft die zuerst von Gutzeit[1]) angegebene, dann von R. Otto[2]), sowie von Poleck und Thümmel[3]) näher untersuchte Reaktion nach der Gleichung:

$$H_3As + 6\,AgNO_3 = Ag_3As,\,3\,AgNO_3 + 3\,HNO_3.$$

Der dabei entstehende, charakteristische, gelbe Niederschlag bietet ein vorzügliches Mittel zum Nachweis geringer Mengen Arsen (Gutzeitsche Reaktion) und wurde auch von Treadwell[4]) zu einer kolorimetrischen, quantitativen Bestimmung empfohlen. Für Gewichts- oder maßanalytische Methoden eignet er sich jedoch nicht[5]), da er sehr leicht zersetzlich ist und von Wasser in arsenige Säure, metallisches Silber und Salpetersäure übergeführt wird.

Dieselben Produkte entstehen direkt bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verdünnte Silberlösung, einer Reaktion, die zuerst von Soubeiran[6]) genauer untersucht wurde. Er fand, daß auf 1 Molekül H_3AsO_3 6 Atome Ag abgeschieden werden. Dementsprechend stellt Lassaigne[7]) die Reaktionsgleichung auf:

$$H_3As + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 6\,HNO_3.$$

Das dabei ausfallende Silber bildet ebenfalls ein gutes Mittel zum Nachweis von Arsen[8]), besonders bei Gegenwart von Ammoniak[9]), da es dann durch die tief schwarze Farbe um so besser erkennbar ist. Selbst geringe Quantitäten Arsen lassen sich noch deutlich nachweisen, wenn

---

[1]) Pharm. Zeitung, Bunzlau 1879, S. 263.

[2]) Archiv d. Pharmazie **22**, 583, (1883); diese Zeitschrift **23**, 104.

[3]) Archiv d. Pharmazie **22**, 1—20, (1884); diese Zeitschrift **23**, 104.

[4]) Kurz. Lehrb. d. analyt. Chemie. Bd. II, 4. Aufl. (1907), S. 155.

[5]) Goode und Perkin, Journ. of the Soc. Chem. Ind. **25**, 507; Chem. Zentralbl. (1906) II, S. 630.

[6]) Annales de Chimie et de Physique **43**, 418, (1830); Journ. de Pharm. **16**, 347, (1830).

[7]) Journ. de chim. med. **16**, 685, (1840).

[8]) Hager, diese Zeitschr. **11**, 82, (1872); Pharm. Zentralhalle **12**, 157, (1872).

[9]) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **227**, 1, (1889); diese Zeitschr. **30**, 113.

man das Gaseinleitungsrohr [1]) beobachtet, welches sich an dem unteren Teile dunkel färbt. Nach unseren Erfahrungen wird bei Verwendung einer Kapillare als Gaseinleitungsrohr die Empfindlichkeit noch gesteigert.

Diese Reaktion ist, wie bereits eingangs erwähnt, beinahe die einzige, welche in der quantitativen Analyse Verwendung gefunden hat. A. W. Hofmann [2]) benutzt sie zur quantitativen Trennung von Arsen und Antimon, da nach seiner Angabe aus einem Gasgemenge das Antimon als Ag_3Sb im Niederschlag bliebe und von der in Lösung gehenden arsenigen Säure leicht zu trennen wäre. Bei Verwendung eines nur aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff bestehenden Gasgemisches soll man ferner sowohl durch Wägung [3]) des Silberniederschlages, wie auch durch Titration [4]) des in einer gemessenen Silberlösung unverändert gebliebenen Silbersalzes die Menge des in Reaktion gezogenen Arsenwasserstoffs berechnen können. Ausserdem könnte man aber auch das in Lösung gegangene Arsen titrimetrisch [5]) oder gewichtsanalytisch [6]) bestimmen; und schliesslich liesse sich auch aus der azidimetrischen Bestimmung der frei gewordenen Salpetersäure [7]) die Arsenwasserstoffmenge berechnen. Es war jedoch nicht ohne weiteres sicher, inwieweit die einzelnen Methoden Anspruch auf Genauigkeit machen können.

In erster Linie ist es nötig, dass wirklich aller Arsenwasserstoff absorbiert wird, wovon man sich allerdings durch Hintereinanderschalten mehrerer Absortionsgefässe überzeugen kann. Dann ist zu berücksichtigen, dass neben der gemäss oben angeführter Gleichung verlaufenden Reaktion noch andere Reaktionen eintreten können. Berzelius [8]) macht bereits darauf aufmerksam, dass man nicht jeden Niederschlag in der Silberlösung ohne weiteres als von Arsen herrührend ansehen darf, da selbst reiner Wasserstoff nur im Dunkeln ohne Einwirkung

[1]) Reichardt, Archiv d. Pharmazie **217**, 1--23, (1880); diese Zeitschr. **21**, 308.
[2]) Liebig's Annalen **115**, (1860).
[3]) Lassaigne, Journ. de chim. med. **16**, 685, (1840).
[4]) Mayrhofer, Bericht über die 7. Vers. d. freien Vereinigung bayr. Vertr. der angew. Chemie in Speyer 1888, S. 141; Pozzi, L'industr. chim. **6**, 144, (1904); Prauss, Lunge, Chem.-techn. Unters. II, 304—305, (1904).
[5]) Brunn, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin. **21**, 2546, (1888).
[6]) Reichardt, l. c.
[7]) Vitali, L'Orosi, **15**, 397, (1892).
[8]) Jahrb. 1843, S. 178.

bleibe. Russell[1]) und Schobig[2]) finden, dass der Abschluss von Licht ohne Bedeutung sei, dass Silbernitrat besonders in konzentrierten Lösungen auch im Dunkeln durch reinen Wasserstoff zersetzt werde. Während jedoch nach Russell diese Zersetzung erst nach einer halben Stunde beginnt und nicht sehr beträchtlich sein soll, erhält Leeds[3]) schon nach wenigen Minuten, das heisst sobald die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, eine merkliche Einwirkung, und trotz vorauf-gegangener sorgfältiger Reinigung des Wasserstoffs wurden in $5^1/_2$ Stunden 0,0754 *g* Silber ausgeschieden und ausserdem etwas Silbernitrat gebildet.

Vitali[4]) andererseits konnte weder eine Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitrat, noch auch das Auftreten von salpetriger Säure konstatieren. Flückiger säuert die Silberlösung an, um die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs zu verhindern.

Auch wir stellten dahingehende Versuche an und fanden, dass beim Schütteln von reinem Wasserstoff mit neutraler fünfprozentiger Silbernitratlösung sofort eine hellgraue Trübung eintrat, während sich an der Glaswandung ein dunkler Silberspiegel abschied. Mit einer angesäuerten Lösung erhielten wir die Trübung erst nach einigen Minuten. Ammoniakalische Silberlösung dagegen blieb auch nach mehrstündigem Schütteln vollständig klar. In allen drei Fällen beobachteten wir auch eine Volumenabnahme des Gases; dieselbe betrug nach dreistündigem Schütteln mit neutraler Lösung 0,9 %, nach 50 Stunden 1,92 %, bei der ammoniakalischen dagegen in gleicher Zeit 0,34 und 0,5 %. Da wir bei unseren Versuchen das arsenhaltige Gas nur 20—30 Sekunden mit der Silberlösung in Berührung liessen, so wurde das Resultat weder bei der gasvolumetrischen noch auch bei der gewichtsanalytischen Methode durch diese Nebenreaktion merklich beeinflusst.

Wegen der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs macht sich Brunn[5]) von dem Silberniederschlage unabhängig und titriert die in Lösung gegangene arsenige Säure. Da aber der Silberniederschlag nach Lassaigne immer arsenhaltig ist, so wird bei dieser Methode stets etwas zu wenig gefunden werden müssen. Aus den gleichen Gründen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1423, (1873); diese Zeitschrift **14**, 345.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **14**, 299, (1876 ; diese Zeitschrift **17**, 346.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **9**, 1456, (1876).

[4]) L'Orosi **15**, 397 (1892).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **21**, 2546, (1888).

hält Reichardt[1]) die Bestimmung des Arsens durch Wägen des ausgeschiedenen Silbers für unzweckmäfsig. Er verwendet, ebenso wie Flückiger, eine stark salpetersaure Lösung, da der Arsenwasserstoff von neutraler Lösung nur schwer vollständig absorbiert werde, und oxydiert dann alles Arsen (auch das beim Silberniederschlag befindliche) zu Arsensäure, die er als Magnesiumsalz zur Wägung bringt. Auf diese Weise vermeidet er auch den Fehler, welcher durch die Löslichkeit des fein verteilten Silbers in der bei der Reaktion entstehenden freien Salpetersäure bedingt sein soll. Nach Russell[2]) wird allerdings bei Abwesenheit von salpetriger Säure das Silber erst angegriffen, wenn die Konzentration der Salpetersäure 2 % überschreitet; aber Marchlewski[3]) findet, dass einerseits eine 0,4-prozentige reine Säure schon merkliche Mengen Silber löse, andererseits aber durch die Einwirkung der arsenigen Säure auf die Salpetersäure immer etwas salpetrige Säure entstehe.

Da wir aus den Veröffentlichungen von Russell und Marchlewski nicht erkennen konnten, wie lange die Einwirkung der Salpetersäure auf das Silber gedauert hat, so haben wir ebenfalls diesbezügliche Versuche angestellt. Das durch Zink ausgefällte Silber war sehr schwer zinkfrei zu erhalten; wir verwendeten daher ein aus ammoniakalischer Lösung durch Formaldehyd reduziertes Silber. Je 1 *g* davon wurde mit 200 *cc* Salpetersäure versetzt. Die zur Verwendung kommenden Säurelösungen hatten eine Konzentration von $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ und $^1/_{50}$-normal. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der Säure herausgenommen, mit Chlornatriumlösung versetzt und mit Natronlauge von geeigneter Konzentration titriert. Wir fanden dabei, dass eine deutliche Trübung bei keiner der Proben früher als nach 4 Stunden auftrat, dass aber eine messbare Titeränderung in dieser Zeit nur bei der $^1/_1$n-Säure (= 6,30 %) zu bemerken war. Sobald das Silber von der Salpetersäure angegriffen wurde, liess sich auch salpetrige Säure in geringen Spuren nachweisen. Es ist wohl anzunehmen, dass Silber von reiner verdünnter Salpetersäure eben so wenig gelöst wird wie Kupfer, Quecksilber und Wismut. Diese Metalle sind, wie V. H. Veley[4]) nachgewiesen hat, gegen Salpetersäure vollständig beständig, so lange die Bildung von salpetriger Säure auf irgend eine Weise verhindert wird.

[1]) Archiv d. Pharmazie **217**, 1. (1880); diese Zeitchrift **21**, 308.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1423, (1873).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2269, (1891); diese Zeitschrift **39**, 661.

[4]) Chem. News **59**, 303, (1889); **63**, 3, (1891).

In unserem Falle konnte die Reduktion der Salpetersäure durch die in Lösung befindliche arsenige Säure verursacht werden. Wir prüften daher auch die Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure in verdünnten Lösungen. Salpetersäurelösungen von den Konzentrationen $^1/_1$, $^1/_4$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ und $^1/_{50}$-normal wurden mit je dem vierten Teil der äquivalenten Menge einer $^1/_2$n-Lösung von arseniger Säure versetzt; die ersten drei Proben zeigten bereits nach wenigen Minuten die Bildung von Spuren salpetriger Säure, die beiden letzten jedoch erst nach einiger Zeit, bezw. nach mehreren Stunden.

Bei unseren Schüttelversuchen kamen im ungünstigsten Falle 200 *cc* eines 26-prozentigen Gases zur Verwendung; dann blieben in der 250 *cc* fassenden Kugel der Pipette noch 50 *cc* Flüssigkeit, die freie Salpetersäure hätte also dabei höchstens eine Konzentration von 0,3 % = $^1/_{20}$n bekommen können. Nach $^1/_2$ Minute wäre sie jedoch bereits durch die übrigen 200 *cc* Silberlösung verdünnt, und da der Niederschlag spätestens nach einer halben Stunde abfiltriert war, so ist bei unseren Versuchen nicht zu befürchten, dass die Resultate durch die Löslichkeit des Silbers ungünstig beeinflusst werden könnten.

Anders liegt die Sache, wenn das Gas stundenlang durch die Flüssigkeit geleitet wird, und wenn dabei infolge der geringen Flüssigkeitsmenge eine grössere Konzentration der freien Säure auftreten kann. Vielleicht ist dann auch die Entstehung der salpetrigen Säure mehr begünstigt. Bei unseren Schüttelversuchen dagegen gelang es uns trotz häufiger Prüfung niemals, eine Spur derselben nachzuweisen.

Die Prüfung auf salpetrige Säure führten wir in all diesen Fällen mit dem von Ilosvay und Lunge[1]) empfohlenen Reagens aus. Bei dieser Gelegenheit machten wir, im Gegensatz zu Lunge, die Beobachtung, dass die Haltbarkeit der Naphtylamin-Sulfanilsäure-Lösung durch den Abschluss von Licht bedingt ist. Schon im diffusen Tageslicht nimmt das Reagens sehr bald eine gelbrote Farbe an, welche durch Zinkstaub nicht wieder weggenommen wird und die Erkennung kleiner Mengen salpetriger Säure unmöglich macht. Im Dunkeln dagegen bleibt die Lösung, auch in unvollständig gefüllten Flaschen, wochen- und monatelang völlig klar und farblos. Die Gegenwart von Salpetersäure ist für den Nachweis der salpetrigen Säure etwas störend; die Rotfärbung tritt später ein und wird meist nicht so intensiv. Diese störende Wirkung ist aber in verdünnten Lösungen nur sehr gering.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **3**, 666, (1889); diese Zeitschrift **33**. 223.

Somit hatten wir also konstatiert, dass weder die Salpetersäure noch die arsenige Säure merklich störend auf den Silberniederschlag einwirkten, und wir suchten nun zunächst die bei der Reaktion des Arsenwasserstoffs mit Silberlösungen eintretenden Volumveränderungen sowohl unter einander als auch mit den bei verschiedenen gewichts- und maſsanalytischen Methoden gewonnenen Resultaten zu vergleichen. Die Zusammenstellung einiger durch Absorption mit neutraler Silberlösung gewonnenen Ergebnisse zeigt deren Übereinstimmung untereinander:

Tabelle I.

No.	I %	II %	III %	IV %	
1.	6,03	5,53	10,07	25,37	25,37
2.	6,12	5,57	10,00	25,43	25,30
3.	6,12	5,45	10,22	25,39	25,24
Durchschnitt	6,09	5,52	10,10	25,35	

Nehmen wir also an, dass die Volumabnahmen tatsächlich den Arsenwasserstoffgehalt direkt anzeigen, so müsste sich aus der Menge des in Lösung gegangenen Arsens dasselbe Quantum Arsenwasserstoff berechnen lassen.

Bei der Bestimmung des Arsengehaltes aus dem in der Pipette abgeschiedenen Silber fanden wir jedoch, trotzdem bei unserer Methode der Niederschlag nur wenige Minuten in Berührung mit der sauren Flüssigkeit blieb, stets zu wenig. Nachdem das Gas $^1/_4$ Minute mit einer 2-, 5- oder 10-prozentigen Silberlösung geschüttelt war, schien die Reaktion bereits beendet zu sein, da ein zweites Ablesen des Volumens nach abermaligem gleich langem Schütteln bereits keine Differenz mehr ergab. 5 Minuten nach Beginn der Analyse war der Pipetteninhalt bereits in ein Becherglas gespült, und es wurde mit dem Filtrieren begonnen. Nach gutem Auswaschen wurde der Niederschlag im Toluolbade getrocknet und aus seinem Gewicht nach der Gleichung

$$H_3\,As + 6\,Ag\,NO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3\,As\,O_3 + 6\,H\,NO_3$$

der Prozentgehalt an Arsenwasserstoff berechnet. Hierbei setzten wir das Gewicht von 1 *cc* Arsenwasserstoff bei 0^0 und 760 *mm* mit 3,485 *mg* in Rechnung.

Tabelle II.

No.	Gas *cc*	t	P in *mm*	Absorption *cc*	Absorption %	Ag-Niederschlag *mg*	H_3As ber. aus Ag %	Differenz
1.	95,2	15	760	2,65	2,80	60,6	2,36	— 0,44
2.	84,2	19	739	5,08	6,03	128,7	5,94	— 0,09
3.	89,0	20	750,5	5,45	6,12	118,9	5,14	— 0,98
4.	80,3	22	744	4.92	6,12	109,3	5,33	— 0,79
5.	107,6	21,7	753,5	27,3	25,37	690,1	24,74	— 0,63
6.	112,65	21,9	753,5	28,65	25.43	721,4	24,74	— 0,69
7.	107,5	19,25	751,5	27,3	25,39	696,4	24,77	— 0,62
8.	128,6	18,0	755,5	32,35	25,15	829,9	24,40	— 0,75
9.	131,75	18,3	755,5	33,25	25,24	849.8	24,41	— 0,83

Von einer titrimetrischen Bestimmung des nicht verbrauchten Silbers sahen wir ab, denn bei der Verwendung von Gaspipetten waren wir gezwungen, mit grösseren Flüssigkeitsmengen zu arbeiten. Da wir meistens 100 bis 200 *cc* Gas für die Versuche benutzten, so mussten wir die in Betracht kommende Pipettenkugel so gross nehmen, dass sie etwa 250 *cc* fasste.

Aus diesem Grunde stiessen wir auch auf Schwierigkeiten bei der gravimetrischen Bestimmung des gelösten Arsens. Die titrimetrische Arsenbestimmung ergaben folgende Werte:

Tabelle III.

	H_3As – Prozentgehalt, bestimmt durch:							
Titration der H_3AsO_3	22,72	22,53	23.33	22,93	12,56	12,74	11,87	11,84
Absorption	25,37	25,43	25,39	25,37	15,12	15,11	14,35	14,30

In allen Fällen wurde also in der Lösung zu wenig arsenige Säure gefunden.

Die anfangs gehegten Bedenken, dass ein Teil der arsenigen Säure infolge von Adsorption bei dem als Chlorid ausgefällten, überschüssigen Silber verbleiben könnte, wurde durch spezielle Versuche widerlegt, indem gemessene Mengen $^1/_{10}$-n arsenige Säure, mit einem grösseren Quantum Silbernitrat versetzt und nach Ausfällung des Silbers titriert, gut stimmende Resultate ergaben. Demnach bleibt nur der Schluss übrig, dass sich das in der Lösung fehlende Arsen bei

dem abgeschiedenen metallischen Silber befindet. Lassaigne [1]) wies bereits darauf hin, dass dieser Niederschlag arsenhaltig sei. Es wurde daher eine Reihe von Analysen in der Weise gemacht, dass die Silberabscheidung in Salpertersäure vom spezifischen Gewicht 1,48 gelöst, das Silber als Chlorid und die Arsensäure als Magnesiumsalz bestimmt wurde.

Tabelle IV.

	mg H_3As berechnet aus:				% H_3As berechnet aus:			
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
Titration	89,6	91,2	80,6	80,0	21,86	21,76	12,56	12,74
As beim Ag . . .	11,0	4,6	15,3	4.9	2,68	1,05	2,88	0,78
Absorption. . . .	103,1	105,9	97,1	94,9	25,15	25,24	15,12	15,11

Wenn auch auf diese Weise noch keine befriedigenden Resultate erzielt waren, so geht doch aus diesen Analysen hervor, dass der Arsengehalt des Silberniederschlages mitunter sehr erheblich ist. Es ist also sicher, dass die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitrat nicht glatt der Gleichung entspricht:

$$H_3As + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = H_3AsO_3 + 6\,Ag + 6\,HNO_3,$$

und wir mussten darnach trachten, den Verlauf derselben weiter aufzuklären.

Zunächst war die Farbe des Silberniederschlages auffallend. Wir beobachteten häufig, dass sich in der Gaspipette zuerst ein fast schwarzer Niederschlag bildete, der sich bald zu Boden setzte und sich in dem vom unteren Teil abzweigenden Hahnrohr sammelte. Die obere Schicht desselben, sowie die später noch abgeschiedenen Anteile waren jedoch immer bedeutend heller. Beim Absaugen im Gooch'schen Tiegel verschwand die dunkle Farbe häufig wieder, meistens blieb sie jedoch bestehen. Trocknen im Toluolbade veränderte sie wenig, beim Glühen verschwand sie vollkommen und machte der rein weissgrauen Silberfarbe Platz. O. v. d. Pfordten [2]) hält ganz allgemein bei Reduktion von Silberlösungen entstehende schwarze Niederschläge für Hydrate. Das schien uns aber mit dem soeben beschriebenen und von ihm auch schon beobachteten Verhalten hier

[1]) Journ. de chim. med. **16**, 685, (1840).

[2]) Ber. der deutschen chem. Ges. zu Berlin, **21**, 2292, (1888).

nicht zutreffend, da sich ein Hydrat nicht beim Absaugen, wohl aber beim Trocknen zersetzen würde. Wir vermuteten vielmehr, dass (besonders bei einem Gase mit grossem Arsenwasserstoffgehalt) die Einwirkung des Silbernitrats zum Teil eine andere ist, nämlich, dass die oxydierende Wirkung des Silbersalzes sich zunächst nur auf den Wasserstoff des Arsenwasserstoffs erstreckt unter gleichzeitiger Bildung von Arsensilber. Dieses wirkt dann weiter auf die überschüssige Silberlösung ein oder wird beim Glühen durch den Luftsauerstoff oxydiert, und so wäre die Änderung der Farbe zu erklären. Eine Einwirkung des Arsensilbers auf das überschüssige Silbernitrat würde in derselben Weise erfolgen müssen, wie sie von Senderens [1]) für metallisches Arsen angegeben ist; es würde unter gleichzeitiger weiterer Silberabscheidung eine Oxydation des Arsens zu arseniger Säure stattfinden. Danach würden die Resultate der Analysen besser ausfallen müssen, wenn die Reaktionsprodukte erst einige Zeit sich selbst überlassen blieben. Wir liessen dementsprechend einige Analysen nach erfolgter Absorption zwei Tage stehen und fanden nun in der Lösung noch 1,03 und 1,18 % Arsen zu wenig. Eine andere Analyse, bei der die Titration sofort ausgeführt wurde, die aber sonst unter ganz gleichen Bedingungen vorgenommen wurde, zeigte 2,66 % As zu wenig.

Nunmehr machten wir eine Reihe von Analysen, bei denen wir, wie sonst auch, die Volumenabnahme maßen und nach dem Abfiltrieren des Silberniederschlages die in Lösung gegangene arsenige Säure bestimmten. Wir legten aber jetzt gleichzeitig besonderes Gewicht auf die Ermittelung des abgeschiedenen Silbers, indem wir den Niederschlag in konzentrierter Salpetersäure lösten und nach der Methode von Volhard titrierten. Nachstehende Tabelle Va zeigt die dabei erhaltenen Resultate:

Tabelle Va.

Nr.	Gasgemisch *cc*	t	P in *mm*	Vol. Abnahme *cc*	Im Niederschlag Ag *mg*	Im Filtrat H_3AsO_3 *mg*
1.	107,50	19,25	751,5	27,3	681,4	127,8
2.	198,90	12,8	765,5	28,8	766,6	142,9
3.	198,95	13,0	765,5	28,95	766,1	142,0
4.	198,65	14,0	765,5	28,5	725,0	125,3
5.	199,70	14,8	765,5	28,55	728,7	125,3
6.	198,75	15,3	765,5	30,80	775,5	138,2

[1]) Comptes rendus **104**, 175, (1887).

Nach Soubeiran entsprechen einem Molekül $H_3 As O_3$ in der Lösung 6 Atome Ag im Niederschlag; wir können also aus der gefundenen arsenigen Säure berechnen, wieviel Silber bei der Entstehung derselben ausgefallen sein müsste. Dabei zeigte es sich, dass bei der Titration des Silbers stets mehr gefunden wurde, als aus dieser Rechnung sich ergeben würde, und die Differenz musste das Silber anzeigen, das eventuell an Arsen gebunden war. Ferner berechneten wir die Differenz zwischen dem aus der Absorption und dem aus der Titration gefundenen Arsen und erfuhren daraus, wieviel Arsen in dem Niederschlag geblieben sein musste. Diese beiden Differenzen geben uns darüber Aufschluss, ob ausser dem der Lassaigne'schen Gleichung entsprechenden metallischen Silber ein nach einfachem, atomistischem Verhältnis zusammengesetzter arsenhaltiger Niederschlag entstanden war.

Tabelle Vb.

No.	Im Niederschlag Ag *mg*	Ag, entspr. $H_3 As O_3$ *mg*	Differenz Ag *mg*	As aus Absorption *mg*	As aus $H_3 As O_3$ *mg*	Differenz As *mg*
1	681,4	656,9	24,5	82,64	76.12	6,52
2	766.6	734,3	32.3	91,56	85,07	6,49
3	766,1	729.8	36.3	91,94	84,55	7,39
4	725,0	644.0	81,0	90,07	74,62	15,45
5	728,7	644,0	84,7	89.93	74,62	15,31
6	775,5	710,2	65,3	96,76	82,25	14,51

Atom-Verhältnis.

No.	Differenz Ag : Differenz As
1	2,6 : 1
2	3,5 : 1
3	3,4 : 1
4	3,6 : 1
5	3,8 : 1
6	3,5 : 1
Durchschnitt	3,4 : 1

Nach Abzug der der arsenigen Säure entsprechenden Silbermenge berechnet sich also das Verhältnis zwischen Silber und Arsen ungefähr wie 3 : 1. Das entspräche derselben Verbindung Ag_3As,[1]) welche als Mineral Huntilith auf der »Silver Jslet Mine, Lake Superior« von Wurtz[2]) gefunden wurde. Genau stimmen die Werte allerdings nicht überein. Aber das ist ja auch nicht zu erwarten; sind doch jedesmal die beiden Analysen, deren Differenz genommen wurde, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Ausserdem handelt es sich überall nur um einige Milligramme. Demnach haben wir bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verdünnte Silbernitratlösung ein Reaktionsgemisch erhalten, von welchem der grössere Teil nach der Gleichung:

$$H_3As + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 6\,HNO_3$$

und der Rest nach der Gleichung:

$$H_3As + 3\,AgNO_3 = Ag_3As + 3\,HNO_3$$

entstanden ist.

Vielleicht ist es aber richtiger, die letztgenannte Gleichung als die primäre Reaktionsgleichung zu bezeichnen. Je nach der Konzentration der Silberlösung setzt sich dann das Ag_3As entweder nach Vitali[3]) mit überschüssigem Silbernitrat zu der gelben Doppelverbindung um

$$Ag_3As + 3\,AgNO_3 = Ag_3As, 3\,AgNO_3$$

oder es entsteht in unserem Falle arsenige Säure bei gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Silber:

$$Ag_3As + 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 3\,HNO_3.$$

Da aber die weitere Umsetzung des Arsensilbers selbst bei längerer Versuchsdauer meist sehr unvollständig ist, so ist es nicht zulässig, aus der Bestimmung nur eines der Reaktionsprodukte die Quantität des Arsens abzuleiten. Auf das Verhalten des Arsensilbers werden wir im Anschluss an die Versuche mit ammoniakalischer Silberlösung noch einmal zurückkommen.

Berechnen wir die obigen Analysen unter Zugrundelegung der von uns abgeleiteten Reaktionsgleichungen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

---

[1]) Künstlich erhalten von Descamps durch Reduktion von Silberarseniat: Comptes rendus **86**, 1023, (1878).

[2]) Zeitschrift f. Krist. **3**, 599, (1879); Eng. a. Mining. Journ. **27**, 55, (1879).

[3]) L'Orosi **15**, 397, (1892); Chem. Zentralblatt **1893, 1, S. 466.**

Tabelle Vc.

No.	H_3As aus Titration der H_3AsO_3 %	H_3As aus Ag_3As %	Summa	H_3As aus Absorption %
1.	23,39	1,74	25,13	25,39
2.	13,46	1,18	14,64	14,48
3.	13,38	1,33	14,71	14,55
4.	11,88	2.99	14,87	14,35
5.	11.86	3,12	14,98	14,30
6.	13,16	2,42	15,58	15,50

Bevor wir so die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf neutrale oder schwach saure Silberlösung genügend aufgeklärt hatten, hielten wir es für nötig zu untersuchen, ob die Reaktionsprodukte unter sich oder mit Arsenwasserstoff weiter reagieren können. Da wir salpetrige Säure nicht nachweisen konnten, so schied die Salpetersäure aus diesen Betrachtungen aus. Von der arsenigen Säure kann auch etwas Silber gelöst werden, doch zeigten diesbezügliche Versuche, dass dies in noch bedeutend geringerem Maſse der Fall ist als bei der Salpetersäure.

Wie Reichardt[1]) angibt, wird arsenige Säure durch überschüssiges Silbernitrat in neutraler, mehr aber noch in saurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Silber teilweise zu Arsensäure oxydiert. Aber auch diese Oxydation geht so langsam vor sich, dass sie für die kurze Zeit, welche unsere Schüttel-Versuche beanspruchen, vollständig ausser Acht gelassen werden kann. Ebenso ist auch die Reaktionsfähigkeit der arsenigen Säure und der Salpetersäure gegen Arsenwasserstoff in der stark verdünnten Lösung zu gering, als dass dadurch die Analyse beeinflusst werden könnte.

Dagegen zeigte das fein verteilte Silber ein eigentümliches Verhälten: Reiner Wasserstoff verhielt sich zunächst indifferent, arsenhaltiges Gas wurde langsam absorbiert; durch diese Absorption erlangte das aufgeschlämmte Silber die Fähigkeit, auch reinen Wasserstoff zu absorbieren. Vielleicht rührt dies daher, dass das Gas unter dem

[1]) Archiv d. Pharmazie **217**, 9, (1880); diese Zeitschrift **21**, 308.

Einfluss des fein verteilten Silbers durch die in dem Wasser gelöste und von aussen immer wieder hinein diffundierende Luft [1]) oxydiert wird. Bei einigen anderen Lösungen haben wir diesen Vorgang für Arsenwasserstoff experimentell bewiesen; in diesem Falle gelang es uns nicht. Als Erklärung dafür, dass erst nach erfolgter Einwirkung des Arsenwasserstoffs der vorher indifferente, reine Wasserstoff eine Volumabnahme erfuhr, können wir mit Williamson [2]) annehmen, dass der Wasserstoff in wässrigen Lösungen leichter löslich ist als in reinem Wasser.

Da wir bei diesen Versuchen mit grösseren Mengen Silber (5—10 *g*) operierten, um fassbare Resultate zu erhalten, und da wir das Schütteln nicht in der Gaspipette, sondern in einem tubulierten Kolben vornahmen, um das Gas auch wirklich mit der Suspension in Berührung zu bringen, so gestatten diese Resultate nicht ohne weiteres einen Schluss auf den Vorgang bei der gasometrischen Methode. Bei dieser ist die Menge des ausgefällten Silbers niemals so bedeutend; es setzt sich in der Gaspipette schnell ab, kommt also während des Schüttelns nicht in so intensive Berührung mit dem Gase.

Der Arsenwasserstoff wird von dem Silbernitrat so schnell zersetzt, dass für ihn gar keine andere Reaktionsmöglichkeit bleibt. Wenn aber der beigemengte Wasserstoff in der Gaspipette durch die Flüssigkeit hindurch mit dem Luftsauerstoff reagieren sollte, so ist infolge der kurzen Versuchsdauer und des weiteren Weges, welchen das Gas in der Flüssigkeit zurücklegen müsste, der dadurch bedingte Fehler so minimal, dass das Resultat davon nicht beeinflusst wird. (Vergl, Tabelle I und V c.)

Silberazetat: Ausgehend von dem Gedanken, durch Wägung des Silberniederschlages den Arsengehalt des Gases zu bestimmen, suchten wir anfangs die lösende Kraft der Salpetersäure dadurch zu eliminieren, dass wir das Silber als Azetat anwendeten. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes war es nicht möglich, konzentriertere Lösungen zu benutzen, und dementsprechend verlief die Reaktion etwas langsamer als in der salpetersauren Lösung. Im Übrigen haben wir einen Unterschied zwischen beiden in keiner Weise konstatieren

[1]) Vergl. Stock u. Nielsen. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3389, (1906).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1424, (1873).

können, höchstens dass wir durch Berechnung aus dem Gewicht des Niederschlages, da er noch mehr Arsen enthielt, einen noch geringeren Prozentgehalt des Gases fanden.

Ammoniakalische Silberlösung: Pozzi[1]) sucht die Löslichkeit des Silbers in der Salpetersäure dadurch zu vermeiden, dass er eine ammoniakalische Silberlösung benutzt und aus der Menge des verbrauchten Silbers das Arsen berechnet. Da er den Niederschlag nicht zur Wägung bringt, sondern von einer gemessenen Silberlösung den Ueberschuss zurücktitriert, glaubt er den Arsengehalt des Niederschlages unberücksichtigt lassen zu dürfen. Aber wie wir bei den Arbeiten mit neutraler Silberlösung gefunden haben, ist die Menge des abgeschiedenen Silbers um so geringer, je grösser der Arsengehalt des Niederschlages ist, und schon aus der dunklen, beziehungsweise schwarzen Farbe dieses Niederschlages geht hervor, dass er noch mehr Arsen enthält als das in saurer Lösung gefällte Silber. Wenn man jedoch glaubt, unter Berücksichtigung der mit neutraler Lösung gemachten Erfahrungen sofort zu guten Resultaten zu gelangen, so wird man bald finden, dass hier neue Schwierigkeiten zu überwinden sind.

Schon die Berechnung des Arsengehaltes aus dem Niederschlag nach der Gleichung:

$$H_3As + 6(AgNH_3)NO_3 + 3NH_4OH = (NH_4)_3AsO_3 + 6Ag + 6NH_4NO_3$$

würde stets zu hohe Resultate ergeben. Noch höhere Werte würde man erhalten, wenn man berücksichtigt, dass das entstehende Arsensilber auf 1 As 3 Ag enthält, während bei dem Uebergang in arsenige Säure 1 As 6 Ag äquivalent ist. Wir begannen also wieder damit, die im Filtrate befindliche arsenige Säure zu bestimmen. Dazu schien uns der von Leopold Mayer[2]) empfohlene Weg der geeignetste, wonach Arsenit durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung unter Silberabscheidung sich zu Arseniat oxydiert:

$$(NH_4)_3AsO_3 + 2(AgNH_3)NO_3 + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3.$$

Wir hatten also nach der Absorption des Arsenwasserstoffs den dabei entstandenen Niederschlag abzufiltrieren und das Filtrat, welches ja noch einen genügenden Ueberschuss von Silber enthielt, unter öfterem Ersatz des verdampfenden Ammoniaks eine halbe Stunde zu kochen. Die hierdurch erhaltenen Zahlen für den Arsengehalt der Lösung erschienen uns jedoch viel zu niedrig, so dass wir glaubten, der Methode

[1]) L'ind. chim. **6**, 144, (1904).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **22**, 103, (1880); diese Zeitschrift **21**, 268.

von Leopold Mayer hafte irgend ein Fehler an. Aber Kontrollversuche mit gemessenen Mengen eingestellter Arsenlösung zeigten eine befriedigende Genauigkeit bei Verwendung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, während eine Chlorsilberlösung sich für diese Methode als unbrauchbar erwies. Da wir zunächst nur ein Gemisch von Silbernitrat mit der eben ausreichenden Menge Ammoniak zur Absorption benutzt hatten, so musste der Fehler an anderer Stelle zu suchen sein. Die Bestimmung des Silbers und des Arsens im Niederschlage (siehe Tabelle VII) zeigte, wie zu erwarten war, dass auch hier nicht das gesamte, zu wenig gefundene Arsen stecken konnte.

Bei der Bestimmung der Volumabnahmen stellten sich anfangs Unregelmässigkeiten ein, als deren Ursache aber alsbald die Gegenwart der Ammoniakdämpfe erkannt wurde. Nach dem Ansäuern der Sperrflüssigkeit waren die bei verschiedenen Proben desselben Gases erhaltenen Volumprozente konstant. Von je 100 *cc* hatten wir anfangs 8,6 und 8.8 *cc* Volumabnahme gefunden; nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Sperrflüssigkeit ergaben sich 9,7 und 9,9 *cc*, übereinstimmend mit mehreren anderen Absorptionen, über die wir später berichten werden.

Da die Volumenabnahme mit dem in dem Reaktionsgemisch sowohl als Arsensilber, wie auch als arsenige Säure gefundenen Arsen nicht übereinstimmte, vergewisserten wir uns zunächst, dass der Gesamtarsengehalt der Reaktionsprodukte dem aus der Volumenabnahme berechneten entsprach.

Wegen der grossen Menge von überschüssigen Silbersalzen waren die Analysenergebnisse zunächst ziemlich mangelhaft. Aber bei Verwendung einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung, welche als Absorptionsmittel ebenso reagiert, wurden sehr gute Resultate erhalten, wenn das in Lösung gegangene Arsen nach dem Verfahren von Rohmer[1]) abdestilliert und im Destillate in geeigneter Weise bestimmt wurde. Ausserdem ermittelten wir die Menge des Arsens in dem Silberniederschlage und dabei erhielten wir folgende Resultate:

Tabelle VI.

Gasgemisch *cc*	*t*	P	Volumenabnahme *cc*	Volumenabnahme %	% Arsenwasserstoff berechnet aus As i. d. Lösung	% Arsenwasserstoff aus As i. Niederschl.	% Arsenwasserstoff Sa.
198,9	16,0	753,5	30,0	15,08	14,36	0,51	14,87
195,6	15,8	753,4	29,6	15,12	14.50	0,48	14,98

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 33, (1901).

Da die aus der Volumenabnahme berechnete und die in der Reaktionsflüssigkeit gefundene Gesamtarsenmenge übereinstimmte, die Titration der arsenigen Säure aber stets zu niedrig ausfiel, so blieb nur noch die Möglichkeit, dass ein Teil des Arsens in der Flüssigkeit als Arsensäure vorhanden war Dies würde der Beobachtung von Preis und Raymann[1]) entsprechen, dass Arsenwasserstoff von ammoniakalischer Silberlösung direkt zu Arsensäure oxydiert wird. Wir hätten dann anzunehmen, dass das Arsen in drei verschiedenen Verbindungen in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist, von denen jede eine andere Oxydationsstufe darstellt, also auch zur Abscheidung anderer Silbermengen geführt hat. Wie wir gelegentlich der Arbeiten mit neutraler Silberlösung festgestellt haben, sind zur Bildung von Arsensilber auf 1 Molekül Arsenwasserstoff 3 Moleküle Silbernitrat erforderlich, zur Oxydation bis zur arsenigen Säure deren 6. Zur Überführung des Arsenwasserstoffs in Arsensäure wäre aber die Abscheidung von 8 Atomen Silber nötig, wie in folgendem gezeigt werden wird.

Wir haben demgemäfs eine Reihe von Analysen ausgeführt, von denen einige in der Tabelle VII zusammengestellt sind. Das in dem Niederschlage enthaltene Arsen (f) wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Da dasselbe voraussichtlich, ebenso wie beim Arbeiten mit neutraler Silberlösung, in Form von Arsensilber ausgefallen war, so berechnet sich das dazu gehörige Silber (l) nach dem Atomverhältnis 1As : 3Ag. Ferner wurde, wie oben erwähnt, das als Arsenit in Lösung gegangene Arsen (g) nach der Methode von Leop. Mayer ermittelt, und nach dem Atomverhältnis 1As : 6Ag das dadurch bei der Absorption ausgefällte Silber (k) berechnet. Die Gesamtmenge des an der Reaktion beteiligten Arsens (e) erfuhren wir aus der Gasvolumabnahme, diejenige des abgeschiedenen Silbers (i) durch Titration des in konzentrierter Salpetersäure gelösten Niederschlages. Auf diese Weise konnten wir feststellen, wieviel Arsen in Arsensäure übergeführt (h), und wieviel Silber (m) dabei reduziert war; in beiden Fällen war die Summe der erstgenannten Resultate von der Gesamtmenge abzuziehen. Somit muss es also möglich sein, das atomistische Verhältnis (n) von diesem Arsen und Silber (h : m) festzustellen.

---

[1]) Listy Chem. **11**, 34, (1887).

Tabelle VII.

	1.	2.	3.
a. Kubikzentimeter Gasgemisch	199,95	197,6	195,4
b. t	16,0	15,3	17,5
c. P	753,4	753,5	752,5
d. Kubikzentimeter Absorption	30,25	30,4	29,1
e. Milligramm As gefunden aus der Absorption .	93,37	94,21	89,06
f. Milligramm As in der Abscheidung	7,91	5,11	7,22
g. Milligramm As, gefunden als H_3AsO_3	52,83	41,36	35,38
h. Milligramm As [= e − (f + g)], welches zu H_3AsO_4 oxydiert ist	32.63	47,74	46,46
i. Milligramm Ag in der Abscheidung	897,7	919,4	919,4
k. Milligramm Ag, berechnet aus der H_3AsO_3 . .	456,0	357,0	305,4
l. Milligramm Ag, berechnet aus As-Gehalt der Abscheidung	34,2	22,1	31,2
m. Milligramm Ag [= i − (k + l)], die zur Bildung der H_3AsO_4 geführt haben	407,5	540,3	582,8
n. Atomverhältnis As : Ag (= h : m)	1 : 8,6	1 : 7,9	1 : 8,7

Wie aus den Zahlen unter n hervorgeht, ist das Atomverhältnis zwischen dem zu Arsensäure oxydierten Arsen und dem dabei ausgeschiedenen Silber annähernd 1 : 8. Wir sehen darin eine Bestätigung der oben gemachten Annahme und zugleich auch eine Erklärung dafür, weshalb nach der bisher üblichen Formel die Bercchnung des Arsenwasserstoffs aus der Silberabscheidung in ammoniakalischer Lösung stets zu hohe Werte liefert.

Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung verlaufen also neben einander folgende drei Reaktionen:

$$\text{I. } H_3As + 3(Ag\ NH_3)NO_3 = Ag_3As + 3NH_4NO_3$$

$$\text{II. } H_3As + 6(Ag\ NH_3)NO_3 + NH_4OH + H_2O = 6Ag + NH_4AsO_2 + 6NH_4NO_3.$$

$$\text{III. } H_3As + 8(Ag\ NH_3)NO_3 + 3NH_4OH + H_2O = 8Ag + (NH_4)_3AsO_4 + 8NH_4NO_3.$$

Oder wenn wir wieder annehmen, dass die beiden letzten Reaktionen erst sekundärer, bezw. tertiärer Natur sind, so haben wir nach einander folgende Reaktionen:

$$\text{I. } H_3As + 3(Ag\,NH_3)NO_3 = Ag_3As + 3\,NH_4NO_3$$

$$\text{II. } Ag_3As + 3\,(Ag\,NH_3)\,NO_3 + NH_4OH + H_2O = 6Ag + NH_4AsO_2 + 3\,NH_4NO_3$$

$$\text{III. } NH_4AsO_2 + 2(AgNH_3)NO_3 + 2\,NH_4OH = 2Ag + (NH_4)_3AsO_4 + 2\,NH_4NO_3.$$

Danach wären sowohl Ag_3As wie auch H_3AsO_3 nur als Zwischenprodukte und H_3AsO_4 als Endprodukt anzusehen. Wenn wir also alle drei neben einander in der Reaktionsflüssigkeit finden, so ist dies ein Zeichen dafür, dass die Reaktion noch nicht beendet ist. Da es jedoch bei der quantitativen Analyse stets darauf ankommt, eine Reaktion bis zu ihrem Ende durchzuführen, so versuchten wir dieses auch in dem vorliegenden Falle zu erreichen. Die Beobachtung, dass die Verbindung Ag_3As gegen überschüssiges Silbernitrat wenig beständig ist (s. u.), wies uns einen geeigneten Weg. Nach erfolgter Absorption wurde, ohne vorher zu filtrieren, die gesamte Reaktionsflüssigkeit mit konzentriertem Ammoniak versetzt und unter öfterem Ersatz des verdampfenden Ammoniaks eine halbe Stunde gekocht. Das abgeschiedene Silber, welches nunmehr eine weissgraue Farbe aufwies, wurde dann abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Dabei zeigte es sich, dass in der Tat die einzelnen Zwischenprodukte vollkommen verschwunden waren und nach der Gleichung:

$$H_3As + 8(AgNH_3)NO_3 + 3\,NH_4OH + H_2O = 8Ag + (NH_4)_3AsO_4 + 8\,NH_4NO_3$$

durch 1 Molekül H_3As 8 Atome Ag ausgeschieden waren.

Tabelle VIII.

	1	2	3	Durchschnitt
Kubikzentimeter Gasgemisch .	197,2	195,8	198,2	
t	20,0	20,0	22,8	
P	753.0	753,0	753,5	
Volumenabnahme	29,2	29,0	29,2	
Daraus berechnet Milligramme H_3As	91,79	91,16	90,57	
Milligramme Ag abgeschieden	1005,0	1000,0	995,0	
Molekularverhältn. H_3As : Ag .	1 : 7,91	1 : 7,92	1 : 7,93	1 : 7,92
% H_3As, ber. aus Absorpt. .	14,81	14,85	14,73	14,80
Desgl. aus Ag	14,69	14,67	14,62	14,66

Aus unseren Versuchen geht also hervor, dass die Volumabnahme bei Absorption mit Silberlösung in allen Fällen tatsächlich den Arsenwasserstoffgehalt des Gasgemisches anzeigt.

Wenn auch durch die mitgeteilten Analysenzahlen der Reaktionsverlauf aufgeklärt erschien, so glaubten wir doch für das Verhalten des Arsensilbers noch weitere experimentelle Belege bringen zu müssen. Dieser Aufgabe unterzog sich auf unsere Veranlassung Herr Güttich.

Die Reindarstellung des Arsensilbers, der chemischen Verbindung Ag_3As, gelang wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht. Daher verfuhr man in der Weise, dass in eine gemessene Menge ammoniakalischer Silberlösung von bekanntem Gehalt (a) Arsenwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das überschüssige Gas durch Wasserstoff verdrängt, der entstandene Niederschlag im Wasserstoffstrome abgesaugt und ausgewaschen wurde. Durch halbstündiges Kochen mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösung wurde der anfangs tief schwarze Niederschlag vollständig silbergrau; er wurde wieder abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen (b). In allen Fällen betrug nun das Gewicht dieses Niederschlages b mehr, als der Silbermenge a der zuerst angewendeten Lösung entsprach, es war also aus der zweiten Lösung noch Silber (c) abgeschieden. Das erste Filtrat erwies sich stets frei von Silber; anderenfalls hätte natürlich das darin gefundene Silber von dem Silbergehalt der ersten Lösung in Abzug gebracht werden müssen.

Das in dem ursprünglichen Silberniederschlage enthaltene Arsen (d) war durch das Erwärmen mit der überschüssigen ammoniakalischen Silberlösung quantitativ in Arsensäure übergeführt. Die gewichtsanalytische Bestimmung musste also darüber Aufklärung verschaffen, ob die Menge dieses in Lösung gegangenen Arsens der Gewichtszunahme des Silberniederschlages proportional sei, und welches atomistische Verhältnis sich daraus ableite.

Dieselben Versuche wurden auch mit Niederschlägen angestellt, welche in neutraler Silberlösung erhalten worden waren. In den Versuchen 1 und 3 der Tabelle IX wurden zehnprozentige, in den Versuchen 2 und 4 fünfprozentige Lösungen verwendet.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Tabelle IX.

		a. Silbergehalt der ursprüngl. Lösung *g*	b. Gesamt-Silberniederschlag *g*	c = b − a. Silberzunahme *g*	d. Arsengehalt *g*	e = d : c. Atomverhältnis As : Ag
Versuche mit ammoniak. Silberlösg.	1)	1,0996	1,3946	0,2950	0,0453	1 : 4,53
	2)	0,6708	0,9408	0,2700	0,0375	1 : 5,01
mit neutraler Silberlösg.	3)	0,9593	1,4064	0,4471	0,0617	1 : 5,03
	4)	0,6731	0,9958	0,3227	0,0452	1 : 4,96

Hieraus ergibt sich, dass zur Oxydation des im Arsensilber enthaltenen Arsens 5 Moleküle Silbersalz erforderlich sind. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:

$$Ag_3As + 5(AgNH_3)NO_3 + 3\,NH_4OH + H_2O = 8\,Ag + (NH_4)_3AsO_4 + 5\,NH_4NO_3.$$

Es war jedoch nicht ausgeschlossen, dass Arsen und Silber nicht in Form einer chemischen Verbindung, sondern als ein Gemenge der freien Metalle in den Niederschlägen enthalten seien. Daher prüften wir auch, wie sich metallisches Arsen gegen ammoniakalische Silberlösung verhält.

Retgers[1]) hat ammoniakalische Silberlösung zur qualitativen Charakterisierung des Arsens in verschiedenen Abscheidungsformen (As, HAs) benutzt. Senderens[2]) stellt für die Einwirkung von Arsen auf neutrale Silberlösung die Formel auf:

$$As + 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O = H_3AsO_3 + 3\,Ag + 3\,HNO_3.$$

Es war also zu erwarten, dass durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung, ebenso wie beim Arsensilber, das Arsen in Arsensäure übergeführt und die fünffache molekulare Menge Silbersalz reduziert werden würde.

Von fein gepulvertem Arsen wurden 0,1114 *g* mit ammoniakalischer Silberlösung eine halbe Stunde gekocht. Der Niederschlag war in

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **4**, 429, (1893); diese Zeitschrift **89**, 719.

[2]) Comptes rendus **104**, 175, (1887).

kurzer Zeit silbergrau; er wurde abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen = 0,7876 *g* arsenfreies Silber. Aus diesen Mengen berechnet sich das atomistische Verhältnis zwischen angewendetem Arsen und ausgeschiedenem Silber wie 1 : 4,91. Somit ergibt sich die Reaktionsgleichung:

$$As + 5(AgNH_3)NO_3 + 3NH_4OH + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 5Ag + 5NH_4NO_3.$$

In beiden Fällen war also dieselbe Menge Silbersalz reduziert, und wir würden auch dann, wenn das Arsen als freies Metall in dem Niederschlage vorhanden wäre, zu denselben Resultaten gelangen.

Einwirkung von Ammoniak auf Arsenwasserstoff.

Um über alle Einwirkungen, denen der Arsenwasserstoff beim Zusammentreffen mit ammoniakalischer Silberlösung unterworfen ist, orientiert zu sein, untersuchten wir auch sein Verhalten gegenüber Ammoniak. Man sollte eigentlich nicht annehmen, dass Arsenwasserstoff und Ammoniak mit einander reagieren könnten; trotzdem erhielten wir eine Einwirkung. Nach dreistündigem Schütteln mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit war das Volumen des 8,9-prozentigen Gases um 4,77%, und nach 50 Stunden um 6,6% zurückgegangen. In dem Ammoniak war ein fein verteilter schwarz-brauner Niederschlag bemerkbar, der wegen seiner leichten Löslichkeit in Natriumhypochlorit als Arsen angesprochen wurde. Ein Teil des Arsens war aber auch in die Lösung übergegangen, und zwar bestand dieser vorwiegend aus Arsensäure neben geringen Mengen arseniger Säure.

Bei Wiederholung des Versuches beobachteten wir eine weitere auffällige Erscheinung. In der Pipette hatte sich bereits ziemlich viel Arsen abgeschieden, und das Gas wurde, um sein Volumen zu messen, in die Bürette übergefüllt. Beim Zurückdrücken des Gases in die Pipette gelangte ein Teil des Niederschlages mit dem überschüssigen Ammoniak in die offene Kugel der Pipette, verschwand aber beim Schütteln sofort, so dass die vorher schmutzig-braune Flüssigkeit wieder wasserklar wurde. Daraus zogen wir den Schluss, dass die Oxydation des abgeschiedenen Arsens zu arseniger Säure und Arsensäure durch den Sauerstoff der von aussen hinein diffundierenden Luft zu Stande kommt.

Zur Kontrolle wurde etwas Arsen, welches aus einer Arsentrichloridlösung durch Zinnchlorür ausgefällt war, nach sorgfältigem Auswaschen in einem Kölbchen mit konzentriertem Ammoniak einige

Zeit geschüttelt und kurz absetzen lassen; dann wurden einige Kubikzentimeter der durch die feineren Arsenteilchen getrübten Flüssigkeit in ein anderes Kölbchen abgegossen und in diesem unter Zusatz von noch etwas konzentriertem Ammoniak weitere 4 Stunden geschüttelt. Auch nachdem das Gemenge bis zum nächsten Tage gestanden hatte, war die Trübung noch nicht verschwunden. Aber bei einer Prüfung der Lösung ergab es sich, dass in dieser ein Gemenge von Arsenit und Arseniat enthalten war. Obgleich es uns also nicht gelang, eine klare Lösung zu erhalten, so haben wir doch den Beweis der Löslichkeit des Arsens in Ammoniak erbracht. Dass der aus Arsenwasserstoff entstandene Niederschlag sich so sehr viel leichter löste (selbst grössere Mengen waren spätestens in 5 Minuten vollkommen verschwunden), mag seinen Grund in einer feineren Zerteilung haben, wenn man nicht annehmen will, dass die anfängliche Abscheidung aus einer andern Modifikation oder aus festem Wasserstoffarsen besteht. Bekanntlich wird feuchtes Arsen von der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu arseniger Säure oxydiert [1]). Im übrigen erinnert diese Löslichkeit des Arsens in Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff an das analoge Verhalten von metallischem Kupfer.

Wenn wir nun auch so die Entstehung des Arsenits und Arseniats aus dem abgeschiedenen Arsen aufgeklärt hatten, so blieb doch noch die Frage offen, in welcher Weise überhaupt eine Arsenabscheidung zustande kommen konnte. Eine Zersetzung des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff konnte nicht stattgefunden haben, da in diesem Falle das Gas eine Volumvermehrung hätte erfahren müssen. Wir haben aber stets nur eine Volumverminderung konstatieren können. Auch ein Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an gelöstem Sauerstoff konnte nicht so gross sein, wie er zur Oxydation des Gases notwendig gewesen wäre. Es bleibt uns daher nur die Annahme, dass in der Flüssigkeit bei längerem Schütteln sich immer neue Mengen Luftsauerstoff lösen, in demselben Maſse, wie dieser durch das auf der anderen Seite sich lösende Arsenwasserstoffgas wieder weggenommen wird. Wir stellten daher jetzt neue Versuche an, bei welchen die mit den Gasen zu schüttelnde Flüssigkeit auf der andern

Fig. 39.

[1]) Boullay, Journ. de Pharm. **13**, 433 (1827). Schwabe, Brandes Arch. **11**, 262 (1825). Büchner, Brandes Arch. **19**, 258; (1826). Hirschsohn, Russ. Zeitschr. f. Pharm. 1892, S. 612.

Seite nicht mit Luft, sondern mit Wasserstoff in Berührung war. Hierzu bedienten wir uns einer Doppelpipette (Fig. 39, S. 701), bei welcher zwecks bequemerer Füllung an die Verbindungsstücke der Kugeln Rohre mit Hähnen angesetzt waren. Die Pipette wurde zunächst vollständig mit konzentriertem Ammoniak gefüllt, dann der Inhalt der Kugel B durch Wasserstoff verdrängt. Nach dem Einfüllen des arsenhaltigen Gases in die Kugel A war also das mit diesem in Berührung stehende Ammoniak auf der anderen Seite von dem jetzt in der Kugel C befindlichem Wasserstoff begrenzt. Nunmehr blieb selbst bei längerem Schütteln das Ammoniak in den Kugeln A und B hellgelb gefärbt, ohne dass ein Niederschlag zu sehen gewesen wäre. Es zeigte sich aber, dass Arsenwasserstoff sich nicht nur in Ammoniak löst, sondern durch die Flüssigkeit hindurch diffundiert und der ursprünglich reine Wasserstoff der Kugel B, beziehungsweise C, stark arsenhaltig wurde, wie sich leicht durch Silbernitrat nachweisen liess. Daher wurde auch das Ammoniak in der Kugel C gefärbt, und zwar dunkler als das in A. Die Flüssigkeit in der Kugel D, welche mit der Luft in Berührung stand, blieb wieder vollständig farblos. Das Ammoniak der ersten beiden Kugeln, welches also nicht mit Luft in Berührung gewesen war, enthielt etwas arsenige Säure, dagegen fast gar keine Arsensäure. In den beiden anderen Kugeln war die Arsensäure vorherrschend. Dass auch in diesem Falle bereits in den beiden ersten Kugeln eine Reaktion stattfinden konnte, findet seine Erklärung darin, dass etwas Sauerstoff schon von Anfang an in dem Ammoniak gelöst war und durch die äussere Flüssigkeit neuer Sauerstoff hinein diffundierte [1]).

Die beträchtliche Löslichkeit des Arsenwasserstoffs in Ammoniak wurde ausserdem dadurch nachgewiesen, dass der Inhalt sowohl der beiden ersten wie auch der beiden letzten Kugeln mit Silberlösung einen intensiv schwarzen Niederschlag gab.

Es zeigte sich überhaupt, dass Arsenwasserstoff ziemlich leicht durch verschiedene Reaktionsflüssigkeiten hindurch diffundiert, und zwar um so leichter, je grösser die Dampftension der betreffenden Flüssigkeit ist. Auf diese Weise können leicht geringe Fehler entstehen, wenn der Arsenwasserstoff zu langsam mit dem Absorptionsmittel reagiert.

---

[1]) Ueber die Diffusion etc. vergl. Stock u. Nielson, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, **39**, 3389, (1906).

Einwirkung auf andere Metallsalze.

Von den übrigen Metallsalzen sind die wichtigsten und am häufigsten als Reagens für Arsenwasserstoff benutzten die Quecksilber- und Kupfersalze. Weiter führte die Anwendung von Bleisalzen zu Resultaten, die den bisher in der Literatur aufgeführten direkt widersprechen. Schliesslich wurden noch Stanni- und Ferrisalze, die ja häufig als Oxydationsmittel fungieren, zur Untersuchung herangezogen.

Quecksilbersalze: Quecksilberchlorid wird nach den Silbersalzen am meisten zum Nachweis von Arsenwasserstoff empfohlen. Dumas [1]) und Stromeyer [2]) geben zuerst an, dass das Quecksilberchlorid zersetzt wird und der letztgenannte erwähnt als Einwirkungsprodukte arsenige Säure und Quecksilberchlorür. Mayençon und Bergeret [3]) dagegen finden neben Quecksilberchlorür eine Abscheidung von metallischem Arsen. Nach den Untersuchungen von Partheil und Amort [4]) sind diese Produkte jedoch aus dem beim Einleiten von stark verdünntem Arsenwasserstoff zuerst gebildeten $H_2(HgCl)As$ durch Einwirkung von überschüssigem Quecksilberchlorid entstanden. Bei weiterem Einleiten (oder direkt beim Einleiten eines konzentrierteren Gases soll $H(HgCl)_2As$ entstehen, das zuerst von Franceschi [5]) dargestellt und analysiert wurde. Dieses soll sich mit weiterem Arsenwasserstoff zu $(HgCl)_3As$ umsetzen, dessen Zusammensetzung Rose [6]) und Lohmann [7]) feststellten, und schliesslich erhielt als Endprodukt Partheil [4]) Hg_3As_2. Bei allen diesen Reaktionen entsteht ausserdem noch Salzsäure.

$$H_3As + HgCl_2 = H_2HgClAs + HCl$$
$$H_3As + 2HgCl_2 = H(HgCl)_2As + 2HCl$$
$$H_3As + 3HgCl_2 = (HgCl)_3As + 3HCl$$
$$2H_3As + 3HgCl_2 = Hg_3As_2 + 6HCl$$

Danach schien uns Quecksilberchlorid nicht geeignet zu sein, um auf die Untersuchung der Reaktionsprodukte eine gewichts- oder maßanalytische Bestimmung zu begründen. Da wir stets die Reaktions-

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique (2) **33**, 357, (1826), **44**, 289, (1830).

[2]) Comm. Soc. Gott. 1826, S. 141.

[3]) Comptes rendus **79**, 118, (1874); diese Zeitschrift **14**, 95.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 594, (1898), Archiv d. Pharmazie. **237**, 121, (1899).

[5]) L'Orosi **13**, 289, (1890).

[6]) Poggendorff's Annalen **51**, 423, (1840).

[7]) Pharm. Zeitung 1891, S. 95; diese Zeitschrift **31**, 361.

flüssigkeit in grossem Ueberschuss anwendeten, war ja doch nur ein Gemenge von mehreren der genannten Einwirkungsprodukte zu erwarten. Wir beschränkten uns darauf, die gasometrische Bestimmung auszuführen. Die Absorption war nicht so schnell wie bei Silberlösungen, war aber doch nach einer halben bis einer Minute fast ganz beendet. So wurden von einem 13-prozentigen Gase nach einer halben Minute durch Schütteln mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung 12,3, nach einer Minute 12,56% absorbiert, ebenso wirkte auch eine 1- und 3-prozentige Lösung. Die letzten Spuren Arsenwasserstoffs liessen sich jedoch trotz halbstündigen Schüttelns weder mit verdünnter noch mit konzentrierter Quecksilberchloridlösung absorbieren. Das Volumen blieb während dieser Zeit konstant und das Gas war immer noch arsenhaltig.

Lemoult[1]) erhielt bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Kalium-Quecksilberjodid einen Niederschlag von der Zusammensetzung $(HgI)_3As$; W. R. H.[2]) verwendet Quecksilbercyanid.

Wir haben ebenfalls beide Reagenzien in das Bereich unserer Untersuchung gezogen, aber dieselben sofort wieder fallen gelassen, da ihre Einwirkung bedeutend langsamer und unvollkommener ist, als die vom Quecksilberchlorid. Kalium-Quecksilberjodid absorbierte bei 2 Minuten langem Schütteln in neutraler, wie in alkalischer Lösung (Nessler's Reagens) $13^1/_2$% eines 16,4-prozentigen Gases, während eine 5-prozentige Quecksilbercyanidlösung in gleicher Zeit nur die Hälfte des vorhandenen Arsenwasserstoffs aufnahm.

Auch mit Mercuronitrat machten wir einen Versuch. Es entstand ebenfalls sofort ein brauner Niederschlag, aber die Wirkung ist schwächer als die von Mercurichlorid; von einer 25-prozentigen Lösung war nach einer Minute noch nicht aller Arsenwasserstoff absorbiert.

Kupfersalze: Kupfersulfat ist ein vielfach[3]) benutztes Reagens auf Arsenwasserstoff; seine Wirksamkeit ist aber bedeutend schwächer als die der Silbersalze. E. Cohen[4]) fand, dass 5% des Gases zu wenig absorbiert wurden.

[1]) Comptes rendus **139**, 478, (1904).

[2]) Chem. News **34**, 167, (1876): Jahresber. 1876, S. 197.

[3]) Soubeiran, Ann. de chim. et phys. (2) **43**, 418, (1830). Dumas, Ann. de chim. et phys. (2) **33**, 355, (1826). Simon, Poggendorff's Annalen **42**, 564, (1836). v. d. Pfordten, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 2899, (1884). Hager, N. Jahrb. d. Pharm. **35**, 92, (1871). Lionet, Comptes rendus **89**, 440; diese Zeitschrift **19**, 344, (1880).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 483, (1898).

Durch Kupfersulfat lässt sich nicht nur Arsenwasserstoff oxydieren, sondern auch der Wasserstoff wird langsam absorbiert. So wurden bei einem 14,6-prozentigen Gase in einer Minute 14,93 % und in einer halben Stunde 16,96 % absorbiert; obgleich aber bereits mehr absorbiert war, als dem Arsenwasserstoff entspricht, war das Restgas doch noch nicht arsenfrei. Auch alkalische Kupferlösungen untersuchten wir.

Fehling'sche Lösung hatte nach einer Minute erst die Hälfte des vorhandenen Arsens absorbiert; nach 5 Viertelstunden war die Reaktion noch nicht beendet. Statt 13,0 waren erst 11,4 % absorbiert und das Gas war noch arsenhaltig.

Ammoniakalische Kupferlösung absorbierte zwar in einer Stunde von demselben Gase 13,1 %, aber dasselbe enthielt nachher noch viel Arsen. Es muss also ein Teil der Absorption auf den Wasserstoff entfallen.

Eine Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure wurde ebenfalls als Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff angewandt. Es trat, ebenso wie auch bei den übrigen Kupferlösungen, sofort eine Schwärzung durch einen aus Arsen und Kupfer bestehenden Niederschlag ein. Nach einer halben Minute waren von dem 13-prozentigen Gase bereits über 8 % absorbiert, nach anderthalb Minuten betrug die Volumenabnahme bereits 14,3 %, und trotzdem enthielt das Gas noch sehr viel Arsen, wie eine Probe mit Silberlösung bewies. Dowzard [1]) hatte dagegen überhaupt keine Einwirkung erhalten.

Bleisalze. Nach Simon [2]) wirkt Bleiazetat auf Arsenwasserstoff nicht ein. Da es aber ein vorzügliches Mittel ist, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, so wird es von Polenske [3]), Kühn und Säger [4]) Dowzard [5]), Kirkby [6]) und anderen [7]) benutzt, um das beim Marsh'schen Apparat störende Schwefelwasserstoffgas unschädlich zu machen. Auf Grund der Arbeiten von Kirkby ist auch eine dahin gehende Vor-

[1]) Proc. of the chem. Soc. **17**, 92, (1901); diese Zeitschrift **43**, 415.

[2]) Poggendorff's Annalen **42**, 564, (1837).

[3]) Arbeiten des Kais. Gesundheitsamts **5**, 358, (1889); diese Zeitschr. **39**, 663.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 1798, (1890); diese Zeitschrift **39**, 667.

[5]) Proc. of the chem. Soc. **17**, 92, (1901).

[6]) Journ. of the Soc. chem. Industr. 1901, S. 281.

[7]) Zum Beispiel Mai und Hurt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Gen.-Mittel **9**, 197 (1905); diese Zeitschrift **44**, 321; Mayrhofer, Ber. über die 7. Vers d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chemie, Speyer 1888, S. 141.

schrift in die »chemisch-technischen Untersuchungsmethoden« von Lunge (1904 Bd. 1, S. 378) aufgenommen.

Da wir nun fanden, dass durch Arsenwasserstoff Bleilösung sofort geschwärzt wird, so unterzogen wir das Verhalten des Bleiazetats gegen Arsenwasserstoff einer genaueren Prüfung. Dabei stellte es sich heraus, dass durch ein 3 bis 4-stündiges Schütteln sogar der ganze Arsenwasserstoff absorbiert wurde. Das Restgas gab mit Silbernitrat keine Schwärzung mehr, und die Volumabnahme des Gases stimmte mit dem nach anderen Methoden ermittelten Prozentgehalt überein. 188,35 *cc* erlitten eine Volumabnahme von 30,3 *cc* gleich 16,10 %, während durch andere zuverlässige Absorptionsmittel 16,15 % absorbiert wurden.

Bei der Einwirkung des Gases auf die Bleilösung trat stets sofort eine Dunkelfärbung ein, und nach wenigen Minuten schieden sich tief schwarze Flocken ab. Der Niederschlag war arsenhaltig, im Filtrat liess sich arsenige Säure nachweisen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Reaktion ähnlich derjenigen mit Silberlösungen verläuft. Nur scheint die Bildung von Arsenblei Pb_3As_2 vorzuherrschen. Das würde folgenden Gleichungen entsprechen:

$$2\,H_3As + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 = Pb_3As_2 + 6\,HC_2H_3O_2 \text{ und}$$

$$H_3As + 3\,H_2O + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 = H_3AsO_3 + 3\,Pb + 6\,HC_2H_3O_2.$$

Um ganz sicher zu sein, ob nicht etwa ein Teil der von uns beobachteten Reaktion, speziell ob nicht etwa die sofortige Trübung der Flüssigkeit einer Verunreinigung unseres Gases durch Schwefelwasserstoff zuzuschreiben sei, wurde dasselbe einer besonderen Prüfung unterworfen. Etwa 200 *cc* wurden bis zur beendeten Absorption mit Bromwasser geschüttelt, dann in einer Schale das überschüssige Brom durch Eindampfen entfernt und nun die kochende Lösung mit Chlorbaryum geprüft. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff würde durch Brom zu Schwefelsäure oxydiert werden, und diese müsste mit Chlorbaryum einen Niederschlag geben. Die Flüssigkeit blieb jedoch vollkommen klar, und somit ist die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in unserem Gase bewiesen.

Mai und Hurt[1]) verwenden eine alkalische Bleilösung, um arsenhaltiges Gas von Schwefelwasserstoff zu befreien. Sie verweisen auf

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel **9**, 197 (1905); diese Zeitschrift **44**, 321.

die Vorschrift von Mayrhofer[1]), die einzusehen uns bisher nicht möglich war. Wir haben nunmehr sowohl eine alkalische Bleitartrat-Lösung wie auch eine Natriumplumbit-Lösung in das Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Bleitartrat absorbierte in einer halben Minute beinahe die Hälfte, in einer Minute etwas mehr als die Hälfte des vorhandenen Arsenwasserstoffs. Natriumplumbit-Lösung war in seiner Wirkung genau gleich stark, obgleich der Bleigehalt infolge geringerer Löslichkeit bedeutend niedriger war. Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass einerseits in der im Laboratorium gebräuchlichen $^1/_1$ n-Bleiazetatlösung etwas Weinsäure gelöst und die eben erforderliche Menge $^1/_1$ n-Natronlauge zugefügt wurde, und andererseits die $^1/_1$ n-Bleiazetatlösung mit so viel $^1/_1$n-Natronlauge versetzt wurde, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löste.

Stannisalze:[2]) Zinnchlorid, hergestellt durch Lösen von Natriumstannat (20%) in konzentrierter Salzsäure, absorbierte beim Schütteln mit Arsenwasserstoff in einer halben Minute 3,25, in einer halben Stunde 8,7% des 13-prozentigen Gases.

Eine 20-prozentige wässrige Lösung von Natriumstannat hatte genau dieselbe Wirksamkeit. Die Lösungen wurden bald gelb und nach sehr kurzer Zeit schwarz, worauf sich ein dunkler Niederschlag abschied.

Ferrisalze: Eine neutrale Lösung von Eisenchlorid wirkte sehr langsam. Nach einstündigem Schütteln erlitt ein 25-prozentiges Gas nur eine Abnahme von anderthalb Prozent. In saurer Lösung war die Absorption bedeutend schneller, aber nach vierstündigem Schütteln immer noch nicht quantitativ. Das in Lösung gegangene Arsen war zu Arsensäure oxydiert.

Eine alkalische Ferritartratlösung zeigte nur eine ganz geringe Gasabsorption und eine dunklere Färbung der Lösung.

---

[1]) Ber. über die 7. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertreter d. angew. Chem. Speyer, 1888, S. 141.

[2]) Soubeiran [Annales de chim. et phys. **43**, 347, (1830)] fand Abscheidung von Zinn.

Zusammenfassung.

1. Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Glyzerin, Petroleum, Benzol, Paraffin sind teils wegen ihrer zersetzenden Wirkung, teils wegen ihrer hohen Dampftension oder anderer Eigenschaften als Absperrflüssigkeiten für Arsenwasserstoff ungeeignet.

Am besten hat sich hierfür frisch ausgekochte, möglichst konzentrierte Chlornatriumlösung bewährt.

2. Weisser Phosphor wirkt sowohl in festem wie in geschmolzenem Zustande nur in geringem Mafse zersetzend auf Arsenwasserstoff ein.

3. Durch Silbernitratlösungen wird Arsenwasserstoff schnell und vollkommen absorbiert, während Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Stanni-, Ferri-Salze langsamer wirken und für eine quantitative Bestimmung weniger oder nicht geeignet sind.

4. Die Reaktion mit Silbernitrat in verdünnter neutraler oder schwach saurer Lösung verläuft nicht quantitativ gemäss der Lassaigne'schen Gleichung:

$$H_3As + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = H_3AsO_3 + 6\,Ag + 6\,HNO_3,$$

sondern zum Teil auch nach der Gleichung:

$$H_3As + 3\,AgNO_3 = Ag_3As + 3\,HNO_3.$$

Das abgeschiedene Arsensilber ist gegen überschüssiges Silbernitrat wenig beständig, es reagiert damit allmählich in folgender Weise:

$$Ag_3As + 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O = H_3AsO_3 + 6\,Ag + 3\,HNO_3.$$

5. In verdünnter ammoniakalischer Silberlösung verlaufen 3 Reaktionen neben-, beziehungsweise nacheinander:

a) $H_3As + 3\,(AgNH_3)\,NO_3 = Ag_3As + 3\,NH_4NO_3$,

b) $Ag_3As + 3\,(AgNH_3)\,NO_3 + NH_4OH + H_2O =$
$NH_4AsO_2 + 6\,Ag + 3\,NH_4NO_3$,

c) $NH_4AsO_2 + 2\,(AgNH_3)\,NO_3 + 2\,NH_4OH =$
$(NH_4)_3\,AsO_4 + 2\,Ag + 2\,NH_4NO_3$.

Bei längerem Erhitzen mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösug verläuft die Gesamtreaktion gemäfs der Gleichung:

$$H_3As + 8\,(AgNH_3)\,NO_3 + 3\,NH_4OH + H_2O =$$
$$(NH_4)_3\,AsO_4 + 8\,Ag + 8\,NH_4NO_3.$$

6. Metallisches Arsen wird beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung zu Arsensäure oxydiert nach der Gleichung:

$$As + 5(AgNH_3)NO_3 + 3NH_4OH + H_2O = (NH_4)_3AsO_4 + 5Ag + 5NH_4NO_3.$$

7. Die quantitative Bestimmung der arsenigen Säure nach der Methode von Leop. Mayer lässt sich wohl mit ammoniakalischer Silbernitrat-, nicht aber mit ammoniakalischer Silberchloridlösung ausführen.

8. In ammoniakalischen Flüssigkeiten wird bei Zutritt von Luft Arsenwasserstoff sehr leicht (unter intermediärer Abscheidung von Arsen) bis zu Arsensäure oxydiert.

9. Reiner Wasserstoff scheidet aus Silbernitrat in neutraler Lösung ziemlich schnell, in saurer Lösung langsamer metallisches Silber aus; in ammoniakalischer Lösung erfolgt keine sichtbare Reaktion.

10. Fein verteiltes Silber wird von verdünnter Salpetersäure in geringerer Konzentration als $^1/_1$-normal (6,3%) bei gewöhnlicher Temperatur binnen vier Stunden nicht merklich angegriffen.

11. Verdünnte Salpetersäure wird in geringerer Konzentration als $^1/_{10}$-normal von einem Viertel der äquivalenten Menge arseniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit zu salpetriger Säure reduziert.

12. Das Reagens von Ilosvay und Lunge zum Nachweis der salpetrigen Säure ist sehr lichtempfindlich; es muss im Dunklen aufbewahrt werden, hält sich dann aber auch in unvollständig gefüllten Flaschen.

Leipzig, Juli 1907.

Notiz zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts.

Von

R. Ehrenfeld.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. Habermann, k. k. technische Hochschule in Brünn.)

Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung L. Mosers: Kritische Studien über die volumetrischen Wismutbestimmungen [1]), sei es mir gestattet mit einigen Worten über Versuche zu berichten, die sich in ähnlicher Richtung bewegen. Es wurde versucht, die quantitative Fällbarkeit des Wismuts aus schwach salpetersaurer Lösung durch Natriumphosphat [2]) zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts auf dem Wege der Resttitration des überschüssigen Fällungsreagenses heranzuziehen. Die salpetersaure Wismutnitratlösung wurde entweder in der Siedehitze oder kalt mittels überschüssiger Natriumphosphatlösung gefällt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, und in aliquoten Anteilen des klaren Filtrates der Überschuss an Natriumphosphat mittels Uranylazetatlösung titriert, nachdem vorher genügend Natriumazetat zur Bindung der Salpetersäure hinzugefügt worden war. Hierbei wurde teils Kochenilletinktur [3]) als Indikator verwendet, teils die bekannte Tüpfelprobe mittels Ferrocyankaliums ausgeführt. In einigen Fällen wurde die Resttitration ohne vorheriges Abfiltrieren des Wismutphosphates durchgeführt, wobei dann vorher mit besonderer Vorsicht die Salpetersäure mittels Ammoniaks neutralisiert und Essigsäure hinzugefügt wurde. Zur Herstellung der Versuchslösung wurde das basische salpetersaure Wismut (Merck, für analytische Zwecke) verwendet, und der Titer dieser Lösung so bestimmt, dass ein gemessenes Volumen eingedampft, der Rückstand zur Gewichtskonstanz geglüht und als Bi_2O_3 gewogen wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengefasst, die ziemlich unbefriedigende sind. Nach allen Beobachtungen scheint die Schwierigkeit, den Endpunkt der Resttitration mit genügender Schärfe festzulegen, die Resultate empfindlich zu beeinflussen.

---

[1]) Diese Zeitschrift **46**, 223.

[2]) Salkowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1905, S. 3943, und Stähler und Scharfenberg a. a. O 1905, S. 3862.

[3]) Malot, Chem. Zentralblatt 1887, S. 873, 1181; diese Zeitschrift **27**, 221.

Angewandt Bi_2O_3 g	Gefunden Bi_2O_3 g	
0,3363	0,3456	Resttitration im Filtrate vom Wismutphosphat, unter Verwendung von Kochenilletinktur ausgeführt.
0,3293	0,3221	
0,3293	0,3201	
0,3293	0,3108	Resttitration im Filtrate vom Wismutphosphat, unter Verwendung der Tüpfelprobe mittels Ferrocyankaliums ausgeführt.
0,3293	0,3016	
0,3293	0,3433	
0,0493	0,0459	
0,0493	0,0487	
0,0493	0,0556	Resttitration ohne vorheriges Abfiltrieren des Wismutphosphats, unter Verwendung von Kochenilletinktur ausgeführt.
0,1647	0,1554	
0,1647	0,2064	
0,1647	0,1426	
0,1647	0,1445	

Ein Beitrag zur Phlorogluzin-Salzsäure-Reaktion.

Von

Karl Kobert,

Assistent am Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock i. M.

Im Anschluss an die Farbenreaktion einiger ätherischer Öle mit Vanillin-Salzsäure, die L. Rosenthaler[1]) beschrieben hat, untersuchte Professor R. Kobert, ob ätherische Öle etwa auch mit Phlorogluzin-Salzsäure eine Reaktion gäben.

Phlorogluzin-Salzsäure, das von Wiesner eingeführte Reagens, gibt bekanntlich mit verholzten Membranen eine kräftig-rotviolette Färbung. Auch mit Vanillin gibt Phlorogluzin bei Gegenwart von Säure eine rote Farbenreaktion unter Bildung eines farbigen Derivates des Triphenylmethans, das von Schmidt als Phlorogluzin-Vanillein $C_{20}H_{18}O_8$ bezeichnet wird. Diese Reaktion wird von der klinischen Medizin zum Salzsäure-Nachweis benutzt.

Phlorogluzin-Salzsäure gibt auch, wie Professor Kobert fand, eine schöne Farbenreaktion mit gewissen ätherischen Ölen.

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 292 ff. (1905).

Das Reagens, wie es zu den Reaktionen benutzt wurde, wurde in folgender Weise hergestellt: 1 Teil Phlorogluzin wurde in 10 Teilen Alkohol gelöst. Von dieser alkoholischen Lösung wurde 1 *cc* mit 9 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt.

Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, dass zu einigen Tropfen oder Kriställchen der zu prüfenden Substanz etwa $^1/_2$ bis 1 *cc* des Reagens gegeben wurde.

Eine schöne Rotfärbung zeigten folgende von mir untersuchten ätherischen Öle:

Allylsenföl, Nelkenöl, Pimentöl, Dilllöl, Orangeblütenöl, Jaborandiblätteröl, Estragonöl, Basilikumöl, Linaloëöl, Bayöl, Lavendelöl, Perubalsamöl, Geraniumöl, Petersilienöl, Sassafrasöl.

Eine Braunrotfärbung gaben folgende Öle:

Cassiaöl, Bergamottöl, Anisöl, Eukalyptusöl, Krauseminzöl, Rosmarinöl, Citronellöl.

Mit manchen anderen Ölen erhielt ich einen schmutzigroten oder schmutzigweissen Niederschlag.

Amerikanisches Pfefferminzöl wurde beim Erwärmen mit dem Reagens schmutzigrot, Mitcham-Pfefferminzöl blassrot, japanisches Pfefferminzöl blieb gelb, terpenfreies Mitcham-Pfefferminzöl wurde schmutzigrot.

Das natürliche Löffelkrautöl wurde braun, das künstliche Löffelkrautöl färbte sich weisslich trübe.

Ich prüfte, ob die Rotfärbung vielleicht durch bestimmte Bestandteile der ätherischen Öle hervorgerufen werden könnte. In der Tat fand ich, dass alle von mir geprüften Öle (mit Ausnahme des Jaborandiblätteröles und des Perubalsamöles) einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthielten:

Linalool, Eugenol, Safrol, Myristicin, Methylchavikol, Apiol, Geraniol, Zimtaldehyd.

Diese Körper besitzen im Gegensatz zu den ätherischen Ölen einheitliche chemische Konstitution. Sie selbst gaben mit Phlorogluzin-Salzsäure ebenfalls eine ganz intensive Rotfärbung. Dass Eugenol eine kräftige rote Reaktion mit Phlorogluzin und Salzsäure gibt, hat schon Nickel[1]) gezeigt.

---

[1]) E. Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoff-Verbindungen, II. Auflage 1890, Seite 29.

Weiter versuchte ich einen inneren Zusammenhang zwischen diesen Körpern zu finden. In allen ist, wie ich konstatierte, die Allylgruppe: $-CH_2-CH=CH_2$ vorhanden. So zum Beispiel kann Eugenol seiner chemischen Konstitution nach aufgefasst werden als Allylguajakol, Safrol als Allylbrenzkatechinmethylenäther, Apiol als Allyltetroxylbenzoldimethylmethylenäther, Myristizin als Allylpyrogallolmethylmethyläther. Im Linalool und Geraniol sind zwei Wasserstoffatome der Allylgruppe durch Methylgruppen ersetzt: In beiden findet sich die dem Allyl homologe Gruppe:

$$-CH_2-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Im Zimtaldehyd

$$\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C-CH=C\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$$

ist ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch die Phenylgruppe ersetzt.

Iso-Safrol und Iso-Myristizin, die statt der Allylgruppe die Propenylgruppe $-CH=CH-CH_3$ enthalten, geben mit Phlorogluzin-Salzsäure keine Rotfärbung. Das die Vinylgruppe $-CH=CH_2$ enthaltende Neurin gab die Reaktion ebenfalls nicht. Andere Vinylverbindungen standen mir leider nicht zur Verfügung.

Interessant war, festzustellen, ob auch andere Allylverbindungen mit Phlorogluzin-Salzsäure eine Rotfärbung gaben. Ich prüfte daher ausser den bisher erwähnten Allylverbindungen noch die folgenden: Allylsulfid, Allylchlorid, Allylazetessigester, Allylamin, Di-Allyl-Harnstoff, 4-Allyl-Antipyrin, Allyl-Alkohol, Zimtalkohol. In der Tat gaben auch alle diese Körper, die den verschiedensten chemischen Gruppen angehören, eine intensive Rotfärbung mit Phlorogluzin-Salzsäure. Mit Zimtalkohol und Allylalkohol trat die Rotfärbung nur schwach und erst beim Erwärmen, mit Allylazetessigester überhaupt nicht ein.

Von der Kampfergruppe untersuchte ich ebenfalls einige Vertreter. Ich fand, dass Fenchon und Thujon, sowie thujon- und fenchon-haltige ätherische Öle, wie Thujaöl, Rainfarnöl, Wermutöl, Salbeiöl, Fenchelöl mit Phlorogluzin-Salzsäure eine starke Rotfärbung geben.

Über die Struktur des Thujons sind sich die Gelehrten noch nicht einig. Eine Besprechung der verschiedenen Ansichten darüber

ist erst kürzlich von Fr. Jürss[1]) gegeben worden, so dass ich mich damit begnüge, auf seine Wiedergabe zu verweisen. Da ich in dem Phlorogluzin-Salzsäure-Reagens ein sicheres Reagens auf die Allylgruppe erkannt habe, glaube ich, im Thujon, ebenso auch im Fenchon, eine Allylgruppe mit Sicherheit annehmen zu dürfen.

Das Hauptergebnis meiner Arbeit ist also: »Die Rotfärbung mit Phlorogluzin-Salzsäure geben nur solche ätherische Öle oder solche von ihren Bestandteilen, deren Konstitutionsformel die Allylgruppe enthält.«

Die Phlorogluzin-Salzsäure-Reaktion auf ätherische Öle bildet somit ein Analogon zu der Reaktion, die Anton Ihl[2]) früher zwischen Pyrrol und solchen ätherischen Ölen fand, die Derivate des Allylbenzols $C_6H_5 — C_3H_5$ enthalten.

Versuche über eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums.

Von

L. Rosenthaler.

Nachdem festgestellt wurde, dass man Arsensäure jodometrisch bestimmen kann[3]), lag es nahe, mit Hilfe dieser Methode an titrimetrische Metallbestimmungen heranzugehen, da Arsensäure mit einer Anzahl von Metallen schwer lösliche Verbindungen bildet. Zu solchen Versuchen habe ich in erster Linie das Magnesium herangezogen, das mit Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniak bekanntlich die schwer lösliche Verbindung $Mg\,NH_4AsO_4 + 6\,H_2O$ gibt. Es wird somit zur Bildung eines Moleküles dieser Verbindung ein Molekül Arsensäure verbraucht. Hat man den Arsensäuregehalt der zur Fällung zu verwendenden Lösung vorher jodometrisch bestimmt, so muss sich durch Titration der vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit die Menge Arsensäure berechnen lassen, die an das Magnesium gebunden wurde, und damit dessen Menge. Zu den Versuchen wurde eine Lösung des zweifach sauren arsensauren Kaliums (KH_2AsO_4) verwendet, die $9\,g$ (ungefähr $^1/_{20}$ des Molekular-Gewichts) im Liter enthielt. Der Titer dieser

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der Wirkungen einiger als Volksabortiva benutzten Pflanzen. Stuttgart 1904. S. 34—36.

[2]) Chemiker-Zeitung **14**, 438 (1890).

[3]) Diese Zeitschrift **45**, 596 (1906).

Lösung wurde jodometrisch mit Hilfe von Jodkalium und Thiosulfatlösung bestimmt, welche ihrerseits gegen Jod eingestellt war.

Zur Titration des Magnesiums verfährt man folgendermafsen: Die Lösung des Magnesiumsalzes wird in einem Messkölbchen zuerst mit einer abgemessenen Menge der Lösung des Arseniats (im Überschuss) [1]) versetzt, worauf man mit 10-prozentigem Ammoniak bis zur Marke auffüllt. Nach mehr- (mindestens 3-) stündigem Stehen, während dem man zu Anfang häufig schüttelt, um die völlige Abscheidung des Niederschlags zu sichern, filtriert man durch einen bedeckten Trichter ab und dampft von dem Filtrat einen bestimmten, möglichst grossen Teil (etwa 80—90 von 100 *cc*) in einer Schale auf dem Dampfbad zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit möglichst wenig Wasser auf, bringt die Lösung in eine gut schliessende Glasstöpselflasche und spült die Schale mehrmals mit einem erkalteten Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser oder mit rauchender Salzsäure nach. Dann gibt man konzentrierter wässerige Jodkaliumlösung hinzu. Gewöhnlich tritt dann ein Niederschlag auf (tritt er nicht auf, so gibt man noch Säure hinzu), den man in der gerade genügenden Menge von Wasser löst. Nach $^1/_4$-stündigem Stehen wird mit Thiosulfat (und Petroläther oder Benzol als Hilfsmittel zur Feststellung des Endes der Titration) zurücktitriert. War die Thiosulfatlösung gerade $^1/_{10}$-normal, so entspricht jeder Kubikzentimeter, den man von ihr zur Endtitration weniger braucht als zur Titration der angewandten Arseniat-Lösung [Thiosulfat-Differenz] 0,001218 *g* Mg oder 0,002018 *g* MgO

$$\text{denn } 1\ \text{Mg} = 24{,}36 = 1\ \text{As} = 1\ \text{KH}_2\text{AsO}_4$$

$$1\ \text{KH}_2\text{AsO}_4 \text{ macht } 2\ \text{J} \text{ frei somit } 1\ \text{Mg} = 2\ \text{J}$$

$$1\ \text{J} = \frac{24{,}36}{2}\text{Mg} = \frac{40{,}36}{2}\text{MgO}$$

$$1\ l\ \frac{\text{N}}{10}\text{-Thiosulfat-Differenz} = 1{,}218\ g\ \text{Mg} = 2{,}018\ g\ \text{MgO}$$

Nach dieser Methode wurden folgende Resultate erhalten:

---

[1]) Wie viel Arseniat hinzuzufügen ist, muss durch einen Vorversuch ermittelt werden.

Titrimetrisch		Gewichts-analytisch
Thiosulfat-Differenz *cc*	Mg O *g*	Mg O *g*
37,50	0,0757	0,0750
75,60	0,1525	0,1518
45,10	0,0910	0,0910
13,75	0,0277	0,0268
54,4	0,1098	0,1096
27,2	0,0548	0,0540

Im Anschluss an diese Versuche sollen auch noch andere Metalle darauf geprüft werden, ob sie mit Hilfe von Arsensäure titrimetrisch zu bestimmen sind.

Strassburg i. E., Pharmazeut. Institut.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Tetzlaff.

Ein Gefäss zur Aufbewahrung von Substanzen, die Wasser und Kohlensäure absorbieren, rührt von Wilhelm Plahl[1]) her. Die Wandung des zylindrich geformten Behälters ist mit einer rings um den Hals laufenden Rinne versehen, in welche der Rand einer über den schliessenden Stopfen zu stülpenden Kappe passt. In der Rinne befindet sich Vaselin oder eine ähnliche Substanz, welche den Flascheninhalt von äusseren Einflüssen luftdicht abschliesst. Nachdem das Vaselin in der Rinne gleichmäfsig verteilt ist, wird die leicht erwärmte Kappe eingesetzt. Hierbei kann es leicht geschehen, dass sie sich bei zu starker Erhitzung infolge der sich ausdehnenden Luft etwas hebt, was indessen nichts schadet, da sie nach dem Erkalten wieder fest in die Rinne eingedrückt wird.

[1]) Österreichische Chemiker-Zeitung 8, 203.

Auf diese Weise wird das von manchen Nachteilen begleitete Überziehen der Stopfen mit Wachs, Paraffin etc. vermieden.

Eine Panzerflasche wird von A. H. Stier[1]), Lüneburg, hergestellt. Mit diesem Namen bezeichnet der Verfasser ein Glasgefäss von zylindrischer Form, welches von einem aus beiderseits verzinktem Eisenblech bestehenden Mantel umgeben und aus diesem durch den abnehmbaren Boden zu entfernen ist. Der Hohlraum zwischen beiden Behältern wird von Holzwolle ausgefüllt, welche eine Schicht von zirka 2 *cm* Dicke bildet. Behufs leichteren Transports sind bei den grösseren Gefässen, welche einen Inhalt von 20—25 Litern besitzen, die Hülsen mit zwei seitlich angebrachten Handgriffen versehen. — Die Panzerflasche, welche zur Aufnahme von Flüssigkeiten der verschiedensten Art bestimmt ist, soll als Ersatz für die bisher üblichen Korbflaschen und Fässer dienen; sie besitzt vor diesen den Vorteil, dass sie leicht gereinigt werden kann und in weit geringerem Maſse der Gefahr des Zerbrechens sowie der Abnutzung, die bei Korbflaschen namentlich infolge von Fäulnis eintritt, ausgesetzt ist.

Ein Kali-Apparat wird von der Firma Albert Dettloff[2]) Berlin, nach dem bei dem Geissler'schen Apparat verwendeten Prinzip gebaut. Er zeichnet sich vor diesem durch grössere Leistungsfähigkeit aus und ist nicht so leicht zerbrechlich. Er ist in Figur 40 dargestellt. Die sich zu einem birnenförmigen Gefäss erweiternde Gaszuleitungsröhre ist an den oberen Teil eines grösseren, geschlossenen Behälters von zylindrischer Form angeschmolzen und setzt sich innerhalb desselben als bis auf den Boden reichendes Rohr fort. In dem grösseren Gefässe sind weiter zwei kleinere, gleichfalls geschlossene und analog gestaltete nebeneinander angeordnet. Die Kommunikation zwischen dem grossen Behälter und dem einen der beiden kleineren wird durch eine in diesen eingeschmolzene Röhre vermittelt, welche bis zum Boden geht. Von dem oberen Teil dieses Gefässes führt sodann ein Rohr durch die Wandung des zweiten kleinen Zylinders hindurch ebenfalls

Fig. 40.

[1]) Chemiker-Zeitung **31**, 423.

[2]) Pharm. Zentralhalle **48**, 408.

bis auf den Boden hinunter. Aus diesem Raum wird das Gas durch eine dritte Röhre abgeleitet, welche die Wandung des grossen Behälters nach oben hin durchsetzt und in ein umgekehrt auf diesem befestigtes U-Rohr mittels Schliffs einmündet. Es ist mit Chlorkalzium gefüllt und kommuniziert mit der atmosphärischen Luft. Die drei anderen Absorptionsgefässe enthalten zusammen 25 *cc* Kalilauge, welche durch das Gaszuführungsrohr einzusaugen und so zu verteilen ist, dass der grössere Zylinder bis zur Hälfte und jeder der kleineren bis zu $^1/_3$ seines Inhalts gefüllt wird. — Der Apparat wiegt im gebrauchsfähigen Zustunde etwa 60 *g* und absorbiert die Kohlensäure so vollständig, dass bei einem angestellten, lebhaft vor sich gehenden Verbrennungsversuch in einem zweiten, angeschlossenen Apparat keine Spur des Gases nachzuweisen war.

Einen Kohlensäureentwicklungsapparat für Stickstoffbestimmungen in organischen Verbindungen nach der absoluten Methode geben G. Young und B. Caudwell[1]) an. — Die Darstellung des Gases, welches nach dem Blau'schen Verfahren aus der Einwirkung von Kaliumkarbonatlösung auf verdünnte Schwefelsäure gewonnen wird, nehmen die Verfasser in der nachstehend geschilderten, vereinfachten Form des Thiele'schen Apparates vor. Als Standgefäss dient eine mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser angefüllte dreihalsige Woulfe'sche Flasche. In den einen Tubulus ist ein mit Hahn versehenes Gasableitungsrohr eingesetzt, in den zweiten die Zuleitungsvorrichtung für die Kaliumkarbonatlösung und in den dritten ein Sicherheitsrohr. Letzteres ist aussen zweimal rechtwinklig gebogen, führt an der Wand der Flasche nach unten und mündet auf dem Boden eines mit Quecksilber gefüllten kleineren Gefässes. Die Kaliumkarbonatlösung befindet sich in einem Scheidetrichter, dessen Ablaufrohr — durch einen Gummiring befestigt — in ein zylindrisches, auf dem Boden Quecksilber enthaltendes Glasgefässchen eingeführt ist. Dieses ist mit einem Stopfen in die Woulfe'sche Flasche eingesetzt und hat unterhalb dieses Stopfens eine seitliche Öffnung. Wird nun der Hahn des Scheidetrichters geöffnet, so steigt die Kaliumkarbonatlösung durch das Quecksilber hindurch in dem kleinen Zylinder in die Höhe und fliesst aus dem erwähnten Loch hinaus, um in die Säure hinab zu tropfen. Sobald etwa 100 *cc* Flüssigkeit zu derselben geflossen sind, darf man annehmen, dass alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist und völlig reine Kohlensäure

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry **26**, 184 (1907); durch Chemiker-Zeitung **31**, R. 213.

entweicht. In fünf Litern derselben stellten nämlich die Verfasser noch nicht 0,1 *cc* Luft fest. — Bei zu starker Entwicklung des Gases wird dieses durch die Sicherheitsröhre in die Atmosphäre abgeleitet.

Eine Wasserstrahlluftpumpe von Glas mit zwei Injektoren zum schnellen Absaugen fertigt die Firma Albert Dettloff[1]), Berlin, an. Das Zulaufrohr für das Wasser bei dieser Saugpumpe, welche die bekannte Einrichtung besitzt, teilt sich in zwei Arme; jeder derselben ist mit einem Injektor versehen und beide vereinigen sich wiederum zu einem gemeinsamen Wasserablaufrohr. Mit diesem Instrument vermag man die in einem drei Liter fassenden Gefässe enthaltene Luft binnen drei Minuten soweit zu verdünnen, dass eine Druckverminderung von 746 *mm* eintritt. Hierbei werden bei einem Wasserdruck von $3^1/_2$ Atmosphären 33 Liter Wasser verbraucht. Für den Betrieb der Pumpe ist ein Minimaldruck von $2^1/_2$ Atmosphären erforderlich.

Kochkolben, bei denen ein Verlust der siedenden Flüssigkeit durch Verspritzen fast vollständig vermieden sein soll, hat W. von Bolton[2]) konstruiert. Um dies zu erreichen, gibt der Verfasser den Kolben eine Form. bei welcher sich der Hals nicht, wie dies bisher üblich war, über der Mitte der Bodenfläche befindet, sondern seitwärts verschoben ist. Figur 41 veranschaulicht eine nach diesem Prinzip gebaute Kochflasche, bei welcher also der grösste Teil der Flüssigkeitsoberfläche von der schrägen Kolbenwandung überdeckt ist. Fortgeschleuderte Teilchen der Flüssigkeit werden an diese anprallen und in den Kolben zurückgeführt.

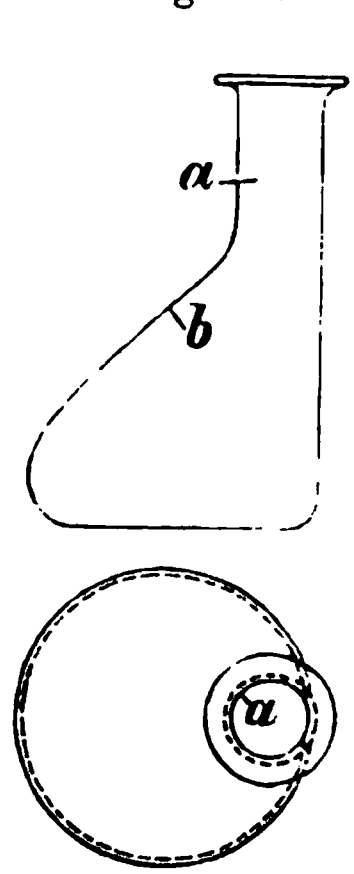


Fig. 41.

Über chemische Geräte von Effzettglas berichtet die Firma Albert Dettloff[3]), Berlin. Dieses Glas, welches fast unzerbrechlich ist, wurde von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft, welche zu folgenden Ergebnissen gelangte. Die qualitative Eosinprobe lieferte eine nur sehr schwache Rotfärbung. Weiterhin wurden bei achttägiger Behandlung von aus solchem Glas hergestellten Kolben mit Wasser von 20° C. Temperatur pro 100 *qcm* Oberfläche $^2/_{1000}$ *mg* Alkali (Natron) gelöst; eine folgende dreistündige Einwirkung

[1]) Pharm. Zentralhalle **48**, 408.
[2]) Chemiker-Zeitung **31**, R. 181 (D. R. P. 183222 vom 24. Juli 1906).
[3]) Pharm. Zentralhalle **48**, 408.

bis auf den Boden hinunter. Aus diesem Raum wird das Gas durch eine dritte Röhre abgeleitet, welche die Wandung des grossen Behälters nach oben hin durchsetzt und in ein umgekehrt auf diesem befestigtes U-Rohr mittels Schliffs einmündet. Es ist mit Chlorkalzium gefüllt und kommuniziert mit der atmosphärischen Luft. Die drei anderen Absorptionsgefässe enthalten zusammen 25 *cc* Kalilauge, welche durch das Gaszuführungsrohr einzusaugen und so zu verteilen ist, dass der grössere Zylinder bis zur Hälfte und jeder der kleineren bis zu $^1/_3$ seines Inhalts gefüllt wird. — Der Apparat wiegt im gebrauchsfähigen Zustunde etwa 60 *g* und absorbiert die Kohlensäure so vollständig, dass bei einem angestellten, lebhaft vor sich gehenden Verbrennungsversuch in einem zweiten, angeschlossenen Apparat keine Spur des Gases nachzuweisen war.

Einen Kohlensäureentwicklungsapparat für Stickstoffbestimmungen in organischen Verbindungen nach der absoluten Methode geben G. Young und B. Caudwell[1]) an. — Die Darstellung des Gases, welches nach dem Blau'schen Verfahren aus der Einwirkung von Kaliumkarbonatlösung auf verdünnte Schwefelsäure gewonnen wird, nehmen die Verfasser in der nachstehend geschilderten, vereinfachten Form des Thiele'schen Apparates vor. Als Standgefäss dient eine mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser angefüllte dreihalsige Woulfe'sche Flasche. In den einen Tubulus ist ein mit Hahn versehenes Gasableitungsrohr eingesetzt, in den zweiten die Zuleitungsvorrichtung für die Kaliumkarbonatlösung und in den dritten ein Sicherheitsrohr. Letzteres ist aussen zweimal rechtwinklig gebogen, führt an der Wand der Flasche nach unten und mündet auf dem Boden eines mit Quecksilber gefüllten kleineren Gefässes. Die Kaliumkarbonatlösung befindet sich in einem Scheidetrichter, dessen Ablaufrohr — durch einen Gummiring befestigt — in ein zylindrisches, auf dem Boden Quecksilber enthaltendes Glasgefässchen eingeführt ist. Dieses ist mit einem Stopfen in die Woulfe'sche Flasche eingesetzt und hat unterhalb dieses Stopfens eine seitliche Öffnung. Wird nun der Hahn des Scheidetrichters geöffnet, so steigt die Kaliumkarbonatlösung durch das Quecksilber hindurch in dem kleinen Zylinder in die Höhe und fliesst aus dem erwähnten Loch hinaus, um in die Säure hinab zu tropfen. Sobald etwa 100 *cc* Flüssigkeit zu derselben geflossen sind, darf man annehmen, dass alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist und völlig reine Kohlensäure

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry **26**, 184 (1907); durch Chemiker-Zeitung **31**, R. 213.

entweicht. In fünf Litern derselben stellten nämlich die Verfasser noch nicht 0,1 *cc* Luft fest. — Bei zu starker Entwicklung des Gases wird dieses durch die Sicherheitsröhre in die Atmosphäre abgeleitet.

Eine Wasserstrahlluftpumpe von Glas mit zwei Injektoren zum schnellen Absaugen fertigt die Firma Albert Dettloff[1]), Berlin, an. Das Zulaufrohr für das Wasser bei dieser Saugpumpe, welche die bekannte Einrichtung besitzt, teilt sich in zwei Arme; jeder derselben ist mit einem Injektor versehen und beide vereinigen sich wiederum zu einem gemeinsamen Wasserablaufrohr. Mit diesem Instrument vermag man die in einem drei Liter fassenden Gefässe enthaltene Luft binnen drei Minuten soweit zu verdünnen, dass eine Druckverminderung von 746 *mm* eintritt. Hierbei werden bei einem Wasserdruck von $3^1/_2$ Atmosphären 33 Liter Wasser verbraucht. Für den Betrieb der Pumpe ist ein Minimaldruck von $2^1/_2$ Atmosphären erforderlich.

Kochkolben, bei denen ein Verlust der siedenden Flüssigkeit durch Verspritzen fast vollständig vermieden sein soll, hat W. von Bolton[2]) konstruiert. Um dies zu erreichen, gibt der Verfasser den Kolben eine Form. bei welcher sich der Hals nicht, wie dies bisher üblich war, über der Mitte der Bodenfläche befindet, sondern seitwärts verschoben ist. Figur 41 veranschaulicht eine nach diesem Prinzip gebaute Kochflasche, bei welcher also der grösste Teil der Flüssigkeitsoberfläche von der schrägen Kolbenwandung überdeckt ist. Fortgeschleuderte Teilchen der Flüssigkeit werden an diese anprallen und in den Kolben zurückgeführt.

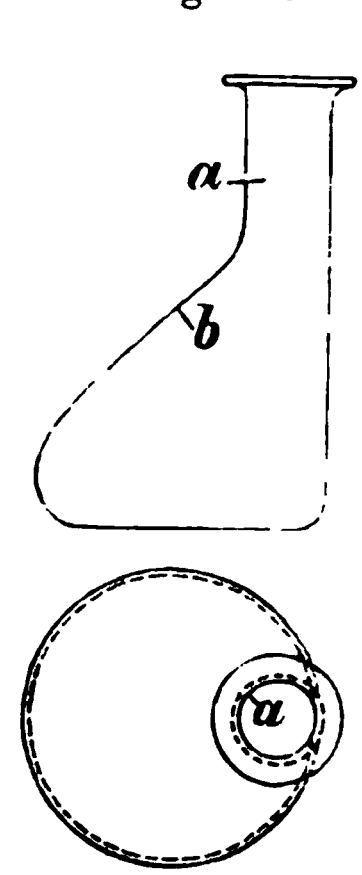


Fig. 41.

Über chemische Geräte von Effzettglas berichtet die Firma Albert Dettloff[3]), Berlin. Dieses Glas, welches fast unzerbrechlich ist, wurde von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft, welche zu folgenden Ergebnissen gelangte. Die qualitative Eosinprobe lieferte eine nur sehr schwache Rotfärbung. Weiterhin wurden bei achttägiger Behandlung von aus solchem Glas hergestellten Kolben mit Wasser von 20° C. Temperatur pro 100 *qcm* Oberfläche $^2/_{1000}$ *mg* Alkali (Natron) gelöst; eine folgende dreistündige Einwirkung

[1]) Pharm. Zentralhalle **48**, 408.
[2]) Chemiker-Zeitung **31**, R. 181 (D. R. P. 183222 vom 24. Juli 1906).
[3]) Pharm. Zentralhalle **48**, 408.

von 80° C. warmem Wasser brachte pro 100 *qcm* $^{3}/_{1000}$ *mg* Alkali (Natron) in Lösung. Schliesslich wurde festgestellt, dass mit Wasser gefüllte Effzettglaskolben über der Gebläseflamme erhitzt werden konnten, ohne dass ein Zerspringen derselben eintrat. Die gleiche Widerstandsfähigkeit zeigten die mit Öl von 200° C. gefüllten Geräte beim Eintauchen in Wasser von 10° C.

Ein Gestell mit zylindrischen Spritzflaschen, ähnlich den bei bakteriologisch-mikroskopischen Arbeiten benutzten Vorrichtungen, empfiehlt die Firma Dr. Heinrich Göckel[1]), Berlin NW., zum Gebrauch für das Laboratorium. Passende Holzklötze von einer Grösse, welche nur geringen Platz auf dem Arbeitstisch beansprucht, werden zur Aufnahme von drei oder sechs oder neun Spritzflaschen mit entsprechenden, ausgebohrten Öffnungen versehen. Sie besitzen eine relativ grosse Tiefe, damit beim Transport von einem Platz zum anderen die Kolben nicht herausfallen können. Die Anordnung der Flaschen in den Holzklötzen ist so getroffen, dass um eine grössere, in der Mitte befindliche, zirka 900 *cc* fassende, entweder zwei oder fünf oder acht kleinere, 250 *cc* enthaltende symmetrisch aufgestellt sind. Das grössere Gefäss dient zur Aufnahme von destilliertem Wasser, während die kleineren mit den erforderlichen Waschflüssigkeiten gefüllt werden. Die Spritzflaschen sind aus verschiedenen Gründen in zylindrischer Form hergestellt; es sollen zum Beispiel durch sie Verwechslungen mit anderen Kolben vermieden werden, wie sich auch ihre Gestalt besser zum Beschreiben oder Anbringen von matten Schildern eignet. Bemerkt sei noch, dass einer Erhitzung der Spritzflaschen auf dem Drahtnetz nichts im Wege steht. Die Befestigung der zugehörigen Röhren in den Kolben führt die Fabrik nach Wunsch mittels Kork- oder Gummistopfens oder Schliffteils aus.

Einige Kühlerkonstruktionen hat Burkhardt[2]) angegeben. Ein Intensivkühler besitzt ein weites Kühlrohr in Form einer Reihe auf einander folgender ovaler Erweiterungen und Einschnürungen. Innerhalb desselben verläuft die in gleicher Weise gestaltete Röhre, welche zur Aufnahme des Kühlwassers bestimmt ist. Die Zu-, respektive Ableitung desselben geschieht durch zwei, die Wandung des Kühlrohrs — unten und oben — durchbrechende Stutzen. Die Form dieses Kühlers bedingt eine grosse Kühlfläche während er nur einen geringen

[1]) Chemiker-Zeitung **31**, 465.
[2]) Pharm. Zentralhalle **48**, 408.

Raum einnimmt. Es findet eine doppelte Kühlung, innen durch Wasser und aussen durch Luft, statt.

Derselbe Verfasser hat auch einen Kühler konstruiert, der auf dem gleichen Prinzip der wellenförmigen Oberfläche beruht, bei dem aber ausser der inneren auch eine äussere Wasserkühlung stattfindet.

Eine dritte Kühlerform nennt der Verfasser Kontrollkühler. Sein Kühlrohr besteht aus 5 fortlaufend über einander angeordneten, rhombusförmigen Erweiterungen, welche an den spitzen Teilen aneinander stossen. In jedem dieser Räume befindet sich ein gleichgestalteter, aber völlig geschlossener gläserner Hohlkörper, welcher das Kühlwasser aufnimmt. Ihre Befestigung erhalten diese Wasserkammern durch zwei von entgegengesetzten Seiten in sie eindringende Glasrohre, welche das Kühlrohr durchsetzen und in die betreffenden Wandungen eingeschmolzen sind. Diese Röhren dienen gleichzeitig dem Zu- und Abfluss des Wassers und sind zu diesem Zweck innerhalb der Wasserkammern entsprechend gebogen. Das Wasser wird nun durch das erstere Rohr der untersten Wasserkammer zugeleitet und tritt aus ihr durch die letztere Röhre aus; diese ist mittels eines Gummischlauches mit dem Rohr verbunden, welches in den oberen Raum der nächst höher liegenden Kammer führt, und so fort, bis die oberste erreicht ist, aus welcher das Wasser den Kühler verlässt. — Die Kondensation der Dämpfe wird natürlich auf der untersten Wasserkammer am reichlichsten erfolgen und sich nach oben hin abschwächeu; sobald also eine Tropfenbildung auf der höchsten Kammer nicht mehr wahrzunehmen ist, wirkt der Kühler zweckentsprechend. Die Kühlung ist wie bei dem Intensivkühler eine durch Wasser und Luft verursachte doppelte und verläuft sehr energisch; jeder von der Spitze einer Wasserkammer abfallende kondensierte Tropfen Flüssigkeit wird von der Spitze der darunter liegenden Kammer aufgefangen, verteilt sich über deren ganze Oberfläche und läuft am unteren Teil wieder zusammen, um das Spiel von neuem zu beginnen. — Die Kühler werden von der Firma Albert Dettloff, Berlin, in den Handel gebracht.

Ein Rückflusskühler mit Aussen- und Innenkühlung wird von Anton Landsiedl[1]) beschrieben. Das von den Gasen, respektive Dämpfen, durchzogene Kühlrohr erweitert sich nach dem Austritt aus dem Destillationsgefäss auf eine gewisse Länge hin zu einem langgestreckten Zylinder, welcher von einem zweiten mantelförmig umgeben

[1]) Österreichische Chemiker-Zeitung 7, 272.

ist. Das Kühlwasser wird in bekannter Weise dem unteren Teil des Kühlers durch eine Röhre zugeführt, welche die Wandungen beider Behälter durchbricht. Im Inneren des Kühlrohrs steigt sie sodann in Schlangenwindungen auf und wendet sich darauf gradlinig wieder abwärts, um gegenüber der Eintrittsstelle in den äusseren Zylinder auszumünden. Diesen füllt nun das Wasser ebenfalls an und verlässt endlich den Kühler durch einen im oberen Teile der Aussen-Wandung angeschmolzenen Stutzen.

Der Apparat hat sich als sehr zweckentsprechend bei der Einrichtung von Dampftrockenkästen erwiesen und wird von der Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien I, in den Handel gebracht.

Alizarinrot J W S empfiehlt Geo E. Knowles[1]) als Indikator. Der Farbstoff (Alizarinmonosulfosäure, Höchster Marke) erweist sich dem Methylorange in manchen Fällen überlegen. In verdünnten wässrigen und sauren Lösungen zeigt der Farbstoff eine gelbe Farbe, die durch Zusatz der geringsten Menge Alkali, respektive Alkalikarbonat in Violett übergeführt wird. Beim Hinzufügen von Säure wird die Färbung orange und schlägt beim kleinsten Überschuss derselben scharf in Gelb um. — Die genannten Farbenreaktionen sind bei Gasglühlicht erkennbar und werden durch den Zusatz grösserer Mengen des Indikators nicht beeinträchtigt. Dagegen ist dieser bei Gegenwart von Borsäure und Boraten nicht anwendbar. Als sehr geeignet erweist sich die Benutzung des Alizarinrots bei der Bestimmung des Gesamt-Alkalis in Seifen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung und Trennung von Antimon, Arsen und Zinn.[2]) Die jodometrische Bestimmung des Antimontrioxyds wird nach M. Rohmer[3]) am besten in der Weise ausgeführt, dass man die mit Natriumbikarbonat neutralisierte Antimonlösung mit etwa 1 *cc* einer $^1/_{20}$-Normaljodlösung im Überschusse versetzt und nach Zufügen von Stärkelösung mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

---

[1]) Journ. Soc. Dyers and Colour. **23**, 120, (1907); durch Chemiker-Zeitung **31**, R. 213.

[2]) Fortsetzung des Berichtes aus dem vorigen Hefte S. 593—606.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 1565.

G. Rollin[1]) benutzt die jodometrische Methode bei der Untersuchung der Antimonoxyde des Handels, indem er folgendermafsen verfährt: 1 *g* des Oxyds wird in 10 *cc* Salzsäure von 1,176 spezifischem Gewicht gelöst und zur Entfernung des Arsens mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit wird alsdann in einen 250 *cc*-Kolben gebracht, mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) nachgespült und der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Luft entfernt. Nach Zufügen von 5 *g* Weinsteinsäure füllt man bis zur Marke und bestimmt in 25 *cc* des Filtrats das Antimon auf jodometrischem Wege. Liegt Antimonsulfid zur Untersuchung vor, so löst man 1,5 *g* desselben in heisser, konzentrierter Salzsäure, behandelt nach vollständigem Erkalten mit Schwefelwasserstoff und verfährt wie zuvor.

L. A. Youtz[2]) hat Untersuchungen über die Bestimmung des Antimons nach der volumetrischen Methode von E. F. Herroun und A. Weller[3]) angestellt und gefunden, dass Antimon in salzsaurer Lösung bei Abwesenheit von Weinsäure durch Salpetersäure und Kaliumchlorat vollständig oxydiert wird. Die direkte Titration des von Antimonpentoxyd aus salzsaurer Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods ergibt sehr übereinstimmende Resultate, die jedoch, berechnet auf Antimon mit dem Atomgewicht 120,4, um 1 % zu niedrig ausfallen. Um diese Resultate zu erhalten, müssen die folgenden Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich enger Grenzen eingehalten werden. 0,2 bis 0,25 *g* Antimon werden in Salzsäure unter Zusatz von 1 *cc* Salpetersäure und kleinen Portionen Kaliumchlorat in Abwesenheit von Weinsteinsäure gelöst, die Lösung wird auf 50 *cc* eingeengt, mit 15—20 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt und auf etwa 700 *cc* verdünnt. Zu der kalten Lösung gibt man 3—4 *g* Jodkalium und titriert rasch mit einer Thiosulfatlösung, die gegen Kupfer, Kaliumbichromat oder Jod eingestellt ist.

Derselbe Verlust von 1 % wurde auch bei den anderen Reduktionsmethoden beobachtet, bei der Reduktion mit schwefliger Säure im offenen oder geschlossenen Gefäss, bei der Fällung als Sulfid und Lösen des letzteren in Salzsäure und bei der Reduktion durch schweflige Säure und Bromkalium. Bei der Untersuchung von Erzen mit 25 % Antimon und weniger wird die Methode immerhin für technische Zwecke hinreichend genau sein.

---

[1]) Rev. chim. anal. appl. [7] **6**. 114.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **37**, 337.
[3]) Diese Zeitschrift **22**, 252, (1883).

H. Causse[1]) behandelt freies oder gebundenes Antimontrioxyd mit überschüssiger Jodsäure, wobei das Antimon in Pentoxyd übergeht, und eine äquivalente Menge Jod frei wird. 0,5—0,6 *g* Antimontrioxyd werden in einem Zersetzungskolben mit 20—25 *cc* Jodsäurelösung (50 *g* anf 250 *cc* Wasser) langsam zum Kochen erhitzt, das übergehende Jod wird in 10 *cc* 20-prozentiger Jodkaliumlösung aufgefangen und nach Zugeben von 100 *cc* Wasser mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung bestimmt. Liegen Antimonverbindungen vor, so wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid wird in Salzsäure gelöst, die Lösung nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Natriumkarbonat gefällt und das ausgewaschene Antimonhydroxyd direkt mit Jodsäure behandelt. Besser ist es jedoch, das Oxyd erst mit Kaliumbitartrat in Lösung zu bringen. Vor Anwendung der Methode müssen alle Säuren, die auf Jodsäure einwirken, entfernt werden.

H. W. Rowell[2]) benutzt zur Bestimmung des Antimons eine Abänderung des von H. Nissenson und Ph. Siedler[3]) beschriebenen Verfahrens. 1 *g* der fein verteilten Legierung wird in 25 *cc* konzentrierter Salzsäure unter Zufügen von 5 *cc* mit Brom gesättigter Salzsäure gelöst und das freie Brom durch Kochen verjagt. Dann gibt man 3—4 *g* Natriumsulfit hinzu und verdampft bis auf etwa 10 *cc*. Sind mehr als 3 % Arsen vorhanden, so versetzt man mit 20 *cc* konzentrierter Salzsäure und 5 *cc* gesättigter, wässriger schwefliger Säure und kocht nochmals ein. Zu der eingekochten Lösung fügt man 20 *cc* starke Salzsäure und 40 *cc* heisses Wasser und kocht eine Minute, um die letzten Spuren von schwefliger Säure zu entfernen. Alsdann titriert man mit einer $^1/_{20}$-Normal-Kaliumbromatlösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator, wobei man die Bromatlösung tropfenweise und unter Umrühren in die auf mindestens 60° C. erhitzte Flüssigkeit einfliessen lässt. Die Bromatlösung wird auf eine salzsaure Lösung von arseniger Säure eingestellt. Blei, Zink, Zinn, Silber und Chrom beeinflussen die Methode nicht. Die Gegenwart grosser Mengen von Kalzium- und Ammoniumsalzen bewirkt zu hohe Resultate. Vorhandenes Kupfer muss vor der Titration entfernt werden. Zu diesem Zwecke verdampft man die Legierung mit Salpetersäure, sammelt die Oxyde von Zinn und Antimon auf einem Filter und schmelzt dieselben mit

[1]) Comptes rendus **125**, 1100.
[2]) Journ. of the soc. of chem. industry **25**, 1181.
[3]) Diese Zeitschrift **43**, 117, (1904).

Natronhydrat. Die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und die Bestimmung in obiger Weise ausgeführt.

J. v. Ferentzy[1]) bedient sich eines ähnlichen Verfahrens, das eine rasche und genaue Bestimmung des Antimons neben Zinn, Kupfer, Blei, Arsen, Wismut, Eisen, Zink und Nickel ermöglicht und bei Legierungen gute Resultate liefert. Der Verfasser empfiehlt die folgende Arbeitsweise: Man erhitzt etwa 0,5 *g* Legierung mit 1 bis 2 *g* Jodkalium und 30—40 *cc* konzentrierter Salzsäure eine halbe Stunde zum Sieden, wobei das Antimon in kleinen, schwammigen Stückchen zurückbleibt und die übrigen Metalle in Lösung gehen. Es muss stets Kaliumjodid im Überschuss vorhanden sein, da die Salzsäure sonst auch das Antimon lösen würde. Das gewonnene Antimon wird abfiltriert, mit heissem, Chlorkalium und Salzsäure enthaltendem Wasser gewaschen und in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Brom gelöst. Der Überschuss des Broms wird durch Kochen entfernt und das Antimonpentachlorid durch schweflige Säure reduziert, worauf man die letztere verjagt und das Antimon bei Gegenwart von Methylorange mit einer Kaliumbromid enthaltenden Kaliumbromatlösung titriert. Man verwendet zweckmässig eine Titerlösung, welche 2,785 *g* Kaliumbromat und 30 *g* Kaliumbromid in 1 *l* enthält; jeder Kubikzentimeter dieser Lösung zeigt 0.036 *g* Antimon an.

M. Rohmer[2]) hat festgestellt, dass Arsensäure und Antimonsäure in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure durch schweflige Säure leicht und vollständig reduziert werden. In der reduzierten Lösung lässt sich alsdann die Bestimmung des Arsens, beziehungsweise Antimons, in üblicher Weise ausführen.

Die Reaktion kann nach Rohmer auch zur Scheidung des Arsens benutzt werden. Man vermischt hierbei die stark salzsaure Lösung der Arsensäure in einem langhalsigen Rundkolben von 500 *cc* Inhalt mit rauchender Salzsäure und 1 *g* Bromwasserstoffsäure, beziehungsweise 1,5 *g* Bromkalium. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren führen. Die eine Glasröhre reicht bis zum Boden des Kolbens und ist ausserhalb mit einem T-stück versehen, das zum Einleiten von Chlorwasserstoff und von schwefliger Säure dient. Die zweite Röhre endet dicht unter dem Stopfen und führt in Verbindung mit einem Vorstoss

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 221.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 33 und 1565.

in einen 1 *l* fassenden Messkolben, der etwa 300 *cc* Wasser enthält und in einer Kältemischung steht. In den bis zu ein Drittel gefüllten Kolben leitet man einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoff und wenig schwefliger Säure ein und destilliert bis auf etwa 40 *cc* ab. Eine zweite Destillation zeigt, ob alles Arsen übergegangen ist. Das Destillat wird durch Kochen von schwefliger Säure befreit und das Arsen auf titrimetrischem oder gewichtsanalytischem Wege bestimmt.

Waren Antimon und Zinn zugegen, so verbleiben diese im Rückstande und können ohne Schwierigkeit titrimetrisch bestimmt werden, da das Antimon in trivalenter, das Zinn in tetravalenter Form vorhanden ist. Bei der Bestimmung des Antimons neben Zinn ist zu beachten, dass die Oxydation des Antimontrioxyds zu Pentoxyd durch die Gegenwart von Zinn verzögert wird, wenn nicht Weinsteinsäure in grosser Menge (10—20 *g*) zugegen ist. Gute Resultate lassen sich erzielen, wenn man die Sulfide von Antimon und Zinn in Salzsäure und Kaliumchlorat löst, nach dem Wegkochen des Chlors 1 *g* Kaliumbromid, sowie wässrige schweflige Säure zugibt und die letztere durch Kochen entfernt. Die erkaltete Lösung versetzt man mit viel Weinsteinsäure, neutralisiert mit Natriumbikarbonat und titriert mit Jodlösung. Die Methode lässt sich bei der Analyse der Legierungen von Zinn, Antimon und Arsen vorteilhaft verwerten.

Bei der jodometrischen Bestimmung des Zinns nach Lenssen erhielt J. A. Muller[1]) etwas zu niedrige Resultate und zwar bei einem Zinn von 99,76 % Reingehalt 99,02 bis 99,70 %.

A. Fraenkel und J. Fasal[2]) haben die jodometrische Methode bei der Bestimmung des Zinns in Zinnsalzen benutzt. Aus der Lösung des Salzes (entsprechend 0,2—0,4 *g* Sn) wurde das Zinn nach Zufügen einiger Tropfen Salzsäure mit 0,5—1 *g* Aluminiumdraht gefällt, beide Metalle durch weiteres Zufügen von 10 *cc* starker Salzsäure gelöst und die mit Seignettesalz und Natriumbikarbonat versetzte Lösung mit Jodlösung titriert. Die Bestimmung lässt sich auch durch Titration der schwach sauren Lösung mit Kaliumbichromat ausführen.

Nach S. W. Young[3]) lassen sich Stannosalze auch in saurer Lösung sehr scharf mit Jodlösung bestimmen. Die Zinnlösung muss

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris **25**, 1002.
[2]) Mitt. d. K. K. Techn. Gewerbe-Mus. in Wien **7**, 227.
[3]) The Journal of the American chemical Society **19**, 809.

nur frisch bereitet und jede Oxydation derselben verhütet werden, und das zur Herstellung der Jodlösung benutzte Jodkalium muss vollkommen frei von Jodat sein. Da die Einstellung der Jodlösung mit Thiosulfat in saurer Lösung nicht möglich ist, empfiehlt Young die Verwendung einer verdünnten Zinnchlorürlösung, deren Wirkungswert mit einer bekannten Kaliumbichromatlösung unter Zurücktitrieren mit Jodlösung bestimmt wird.

F. Ibbotson und H. Brearley[1]) bewirken die Reduktion des Zinnchlorids durch metallisches Antimon, indem sie die Zinnchloridlösung, die etwa ein Fünftel ihres Volumens starke Salzsäure enthält, mit einem geringen Überschuss von fein gepulvertem Antimon zum Kochen erhitzen. Den Reduktionskolben verschliesst man hierbei mit einem durchbohrten, mit einer gebogenen Röhre versehenen Kautschukstopfen, deren unteres Ende in Wasser führt. Die reduzierte Lösung wird bei Luftabschluss abgekühlt, indem man das Ende der gebogenen Röhre in eine Emulsion von Natriumbikarbonat und frisch ausgekochtem Wasser taucht. Nach Zufügen von Stärkelösung titriert man sodann mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung. Die Titration wird durch andere Metalle, ausser Kupfer und Arsen, nicht beeinflusst. Bei vorhandenem Kupfer werden die Resultate jedoch genau, wenn die Lösung $^1/_3$ Volumen Salzsäure von 1,16 spezifischem Gewicht enthält, und die Jodlösung in raschen Tropfen in die lebhaft bewegte Flüssigkeit einfliesst. Sind erheblichere Mengen von Arsen vorhanden, so wird dasselbe durch Behandlung der stark salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Fällung des Zinns verdünnt und der Schwefelwasserstoff weggekocht oder mit etwas Kaliumchlorat oxydiert, worauf die Bestimmung des Zinns in obiger Weise ausgeführt werden kann. Die Verfasser empfehlen das Verfahren bei der Analyse der Weissmetalle.

Th. Brown[2]) hat über die Erfahrungen berichtet, die er bei der Bestimmung des Antimons in mexikanischen Erzen gemacht hat. Die löslichen Erze, wie der Stibnit, wurden mit konzentrierter Salzsäure gekocht und nach Zufügen von 2 *g* Weinsteinsäure durch einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure vollständig zersetzt. Die unlöslichen Erze, wie der Cervantit, wurden durch Schmelzen mit der 8—10-fachen

---

[1]) Chem. News **84**, 167.

[2]) The Journal of the American chemical Society **21**, 780.

Menge eines Gemisches gleicher Teile von Schwefel und Natriumkarbonat aufgeschlossen, während die teilweise löslichen Erze zunächst mit Säuren behandelt und die unlöslichen Rückstände dann mit Soda und Schwefel geschmolzen wurden. Die Bestimmung des Antimons wurde hierauf nach den gebräuchlichen Methoden vorgenommen.

Die Bestimmung von Arsen und Antimon in kupferhaltigen Materialien wird von A. Gibb[1]) durch Destillation in salzsaurer Lösung vorgenommen. Man destilliert zunächst das Arsen in bekannter Weise ab und schreitet dann zur Destillation des Antimons, indem man den Siedepunkt der Flüssigkeit erhöht. Zu diesem Zweck gibt man eine Mischung gleicher Volumteile einer gesättigten Zinkchloridlösung und einer Salzsäure hinzu, die im Liter 100 *g* Kupfer als Kupferchlorid enthält. Die Destillation wird in einem gewöhnlichen Destillationsrundkolben mit seitlich angeschmolzener Entwicklungsröhre ausgeführt, die mit einer dreikugeligen Vorlage verbunden ist. Letztere wird gekühlt und enthält ein wenig Wasser. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen man ein Thermometer bis nahe zum Boden und einen kleinen Kugeltrichter einführt. Der letztere ist in eine Spitze ausgezogen und so gebogen, dass das Thermometer von der eintropfenden Salzsäure nicht berührt wird.

Die Ausführung der Methode gestaltet sich folgendermaßen: Man löst die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure oder Königswasser und erhitzt die auf 250 *cc* verdünnte Flüssigkeit bis nahe zum Sieden. Ist nur wenig Eisen vorhanden, so gibt man einen Kubikzentimeter einer gesättigten Ferrichloridlösung hinzu und versetzt mit festem Natriumbikarbonat, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht. Der Niederschlag, der das gesamte Arsen und Antimon enthält. wird abfiltriert und zur Entfernung der Nitrate mit heissem Wasser ausgewaschen. Man bringt den Niederschlag in den Destillationskolben mit 50 *cc* der Zinkchloridlösung und etwa 0,25 *g* reinem, elektrolytisch gefälltem Kupfer, das zur Reduktion der Arsen- und Antimonsäure dient. Liegt metallisches Kupfer zur Untersuchung vor, so benutzt man statt des elektrolytischen Kupfers einen Teil der eingewogenen Probe. Der Kolben wird nun über einem Drahtnetz erhitzt und die Flüssigkeit in gelindem Sieden erhalten, bis das Thermometer 115 ° C.

[1]) The Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 184.

zeigt. Hierauf wechselt man die Vorlage, erhitzt den Kolben ohne Drahtnetz mit einer starken Flamme weiter auf 150 – 160° C. und lässt dann 10 *cc* Salzsäure durch den Tropftrichter vorsichtig so zufliessen, dass ein steter Strom von Chlorwasserstoffgas entweicht. Das Erhitzen wird alsdann weiter fortgesetzt, bis der Kolben frei von Dämpfen ist, wobei gewöhnlich eine Temperatur von etwa 200° C. erreicht wird.

Die beiden Destillate, die das Arsen, beziehungsweise das Antimon, enthalten, werden, das zweite unter Zufügen von etwas Weinsteinsäure, mit Ammoniak neutralisiert, mit Salzsäure wieder schwach angesäuert und mit 2 *g* Natriumbikarbonat versetzt. Hierauf werden die Lösungen nach Zusatz von Stärkelösung mit einer Jodlösung titriert, die 0,85 *g* Jod und 2 *g* Jodkalium im Liter enthält. Der Verfasser teilt sehr günstige Analysenresultate mit. Bei der Untersuchung von metallischem Kupfer oder einem anderen Material, das in einer salzsauren Kupferchloridlösung löslich ist, lässt sich die Methode vereinfachen, wenn Arsen und Antimon in solcher Menge vorhanden sind, dass die Anwendung von 1 *g* Substanz genügt. Man löst dann die fein verteilte Substanz direkt im Destillationskolben unter gleichzeitiger Destillation, in ähnlicher Weise, wie man auch die Bestimmung des Arsens im Kupfer durch Destillation mit einer Lösung von Eisenchlorid und Kalziumchlorid in Salzsäure ausführt.

Eine ähnliche Methode zur Bestimmung von Arsen und Antimon ist von L. B. Skinner und R. H. Hawley[1]) ausgearbeitet worden. Dieselben zersetzen die abgeschiedenen Sulfide beider Metalle durch eine salzsaure Kupferchloridlösung und destillieren das Arsentrichlorid ab. Zur Herstellung der Kupferchloridlösung mischt man eine Lösung von 300 *g* kristallisiertem Kupferchlorid in 1 *l* Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht mit 1 *l* einer Chlorzinklösung, die bereitet wird durch Lösen von 1 englischen Pfund Zink in einem Gemisch von 500 *cc* Wasser und 1250 *cc* Salzsäure und Eindampfen bis zum Siedepunkt von 180° C. Bei Anwendung des Verfahrens erwärmt man 1 *g* Substanz mit 10 *cc* konzentrierter Salpetersäure und verdampft mit 10 *cc* konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten gibt man 40 *cc* Wasser und 10 *cc* Salzsäure, bei Gegenwart von Antimon auch Weinsäure, hinzu und kocht bis zur Auf-

[1]) Eng. and Mining Journ. **74**, 148; Chemiker-Zeitung **26**, R. 229.

lösung. Die Gangart wird abfiltriert, mit warmem Wasser ausgewaschen und die Lösung mit einem Gemisch von 1 Teil Ammoniumbisulfit und 2 Teilen starkem Ammoniak erhitzt, bis sie gerade farblos wird. Bei vorhandenem Gold, Selen oder Tellur färbt sich die Lösung dunkel. Man kocht einige Minuten bis zum Verschwinden der schwefligen Säure und fällt mit Schwefelwasserstoff. Den ausgewaschenen Sulfidniederschlag bringt man mit dem Filter in einen Destillationskolben, wäscht mit etwas Salzsäure nach, gibt 50 *cc* der Kupferchloridlösung hinzu und destilliert mit aufgesetztem Thermometer und angebrachtem Kühler unter Erhitzen auf 115° C. Dann fügt man noch 10—25 *cc* Salzsäure zu und destilliert nochmals ab. Die Destillate werden ammoniakalisch gemacht, wieder etwas angesäuert und nach Zufügen von Bikarbonat und Stärkelösung mit einer Jodlösung titriert, von welcher 1 *cc* 0,005 *g* Arsen entspricht (40 *g* KJ und 17 *g* J auf 1 *l*). Zur Bestimmung des Antimons leitet man in die rückständige Lösung Chlorwasserstoffgas ein und destilliert. Das Destillat versetzt man mit etwas Weinsäure, stumpft mit Ammoniak ab, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Antimon als Trisulfid in einem Goochschen Tiegel unter Erhitzen auf 255° C.

J. A. Muller[1]) benutzte bei der Analyse des Kassiterits die Methode von Hampe, nach welcher das Erz in einem Porzellanschiffchen in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas reduziert, das metallische Zinn in Salzsäure gelöst und dann nach bekannten Methoden bestimmt wird. Die Versuche Muller's zeigen, dass das Erz mindestens drei Stunden auf mäfsige Rotglut erhitzt werden muss, um eine vollständige Reduktion zu erreichen. Bei reinem Kassiterit, der nur beigemengten Quarz enthält, kann man bereits aus der Gewichtsabnahme den Zinngehalt des Erzes ableiten. Sind dem Kassiterit andere Mineralien beigemengt, die bei der Reduktion einen Gewichtsverlust erleiden, so werden dieselben in folgender Weise entfernt: Man behandelt das fein gepulverte Erz aufeinanderfolgend und zu wiederholten Malen mit Königswasser, mit warmem Wasser, mit einer neutralen Lösung von Ammoniumtartrat und schliesslich mit Ammoniak und Wasser. Der Versuch, diese Methode auch bei der Analyse des Zinnkieses zu verwerten, erwies sich nicht als ausführbar.

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris **25**, 1004.

E. D. Campbell und E. C. Champion[1]) haben bei der Analyse von Zinnerzen das elektrolytische Verfahren zur Anwendung gebracht. Die bei wiederholtem Aufschliessen des Erzes (1 *g*) mit Schwefelleber erhaltene Sulfosalzlösung wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und der Schwefelwasserstoff weggekocht. Nach Zufügen von 10 *cc* Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht wurde Natriumsuperoxyd bis zur klaren Lösung eingetragen, wieder zum Kochen erhitzt und der Schwefel abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags neutralisiert, mit 50 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von saurem Ammonoxalat versetzt und das Zinn aus dieser Lösung mit einem Strom von $ND_{100} = 0{,}1$ Ampère und einer Spannung von 4 Volt über Nacht abgeschieden.

J. S. C. Wells[2]) bewirkt die Aufschliessung des Zinnsteins durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff. Einige Erze werden schon reduziert, wenn man sie in fein verteiltem Zustande mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt. Bei anderen Erzen muss noch ein Stückchen Platinblech zugefügt und die Reaktion durch Erwärmen unterstützt werden. Die Verwendung starker Säure ist vorzuziehen und das Erwärmen dann unnötig. Durch öfteres Umschütteln wird das Erz mit Zink und Platin in besseren Kontakt gebracht. Nach beendeter Reduktion löst man den Rest des Zinks und das Zinn in Salzsäure, behandelt den abfiltrierten Rückstand nochmals mit frischer Säure und bestimmt das Zinn nach einer der üblichen Methoden. Das abgeschiedene Zinn kann nach Entfernung des Zinks auch durch Ferrichloridlösung in Lösung gebracht und auf volumetrischem Wege bestimmt werden.

H. Angenot[3]) bewirkt den Aufschluss des Zinnsteins durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd. Man erhitzt 0,625 *g* des Erzes mit 7 *g* Natriumsuperoxyd in einem Eisentiegel bis zum Schmelzen, nimmt mit Wasser auf und bringt auf 250 *cc*. Alsdann filtriert man ab und fällt das Zinn als Metazinnsäure, indem man 200 *cc* des Filtrats mit Schwefelsäure (1 : 2) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Der ausgewaschene Niederschlag wird

---

[1]) The Journ. of the Americ. chemical society **20**, 687.
[2]) Eng. and Mining Journ. **77**, 957; Chemiker-Zeitung **28**, R. 206.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 1274.

nach dem Glühen als Zinndioxyd gewogen und entspricht 0,5 *g* des Erzes.

Liegen Gemische von Zinn- und Antimonerzen vor, so nimmt man die erkaltete Natriumsuperoxydschmelze mit 150 *cc* Wasser auf, gibt die Lösung in einen 250 *cc*-Kolben und fügt so viel Alkohol hinzu, dass auf 2 Volumina Wasser 1 Volumen Alkohol kommt. Dann lässt man $^1/_2$ Stunde erkalten und bestimmt in der filtrierten Lösung das Zinn wie oben. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand, der neben den Oxyden des Eisens und anderer Metalle das ganze Antimon als Natriumpyroantimoniat enthält, wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und mit einer Lösung von 5 *g* Weinsäure in 100 *cc* Wasser und 10 *g* Salzsäure in den Kolben zurückgespritzt. Man gibt nun feste Soda bis zur stark alkalischen Reaktion und 30 *cc* einer kalt gesättigten Lösung von Natriumsulfid hinzu, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und bestimmt in 200 *cc* des Filtrats das Antimon, indem man es entweder mit Schwefelsäure als Sulfid abscheidet oder die Lösung der Elektrolyse unterwirft. In letzterem Falle kann das Auswaschen des beim Lösen der Schmelze bleibenden Rückstandes unterlassen werden, weil das Zinn bei passender Stromstärke ($ND_{100} = 0{,}5$ Ampère) nicht gefällt wird. Wenn man auf 60° C. erhitzt, kann man einen stärkeren Strom anwenden. Enthält die zu analysierende Substanz Arsen, so kann sich beim Fällen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure neben der Metazinnsäure Zinnarseniat abscheiden. Es genügt dann, den Niederschlag in wässriger Soda zu lösen, Kohlensäure bis zur beginnenden Trübung einzuleiten, eine halbe Stunde mit Ammoniumchlorid zu kochen und 24 Stunden stehen zu lassen. Die so gefällte Metazinnsäure ist frei von Arsen. Wenn nur Antimon und Arsen vorhanden sind, kann das Arsen in dem alkalischen Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure bestimmt werden.

Das Verfahren lässt sich auch bei der Analyse verschiedener Legierungen vorteilhaft verwerten. Zu beachten ist hierbei, dass beim Aufnehmen der Natriumsuperoxydschmelze mit Wasser und Alkohol ein Teil des vorhandenen Bleis in Lösung geht und mit dem Zinn zusammen gefällt wird. Der Niederschlag muss daher nach dem Auswaschen durch Digerieren mit warmer konzentrierter Salpetersäure vom Blei befreit werden und kann dann als Zinnoxyd gewogen werden.

Bei der Gesamtanalyse der Weissmetalle digeriert man nach F. Ibbotson und H. Brearley 1 *g* der fein verteilten Legierung

mit 20 *cc* konzentrierter Salzsäure unter Siedetemperatur, gibt zuletzt etwas Kaliumchlorat hinzu und kühlt die gelb gefärbte Lösung rasch ab. Scheiden sich grössere Mengen von Bleichlorid ab, so filtriert man dasselbe ab und wäscht aus. Die Lösung verdünnt man mit der 2- bis 3-fachen Menge Wasser, gibt je nach der Menge des vorhandenen Antimons 3 oder 4 *g* Weinsäure hinzu, neutralisiert mit Natronlauge und giesst die noch klare Flüssigkeit in eine heisse Lösung von 15 *g* reinem Natriumhydroxyd. Nun leitet man in die warme Flüssigkeit kurz Schwefelwasserstoff ein und fällt so vorhandenes Blei, Kupfer, Wismut, Eisen etc.; eine Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff darf unter keinen Umständen stattfinden. Die Sulfide werden abfiltriert und mit verdünnter Natriumsulfidlösung ausgewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden auf etwa 150 *cc* eingedampft, mit Salzsäure im Überschuss versetzt und unter Zufügen von etwas Kaliumchlorat zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man die klare Lösung auf 200 *cc* und bestimmt in einem Teil der Lösung das Zinn nach der oben beschriebenen Methode der Verfasser[1]). In dem Rest der Lösung reduziert man die Antimonsäure durch Kochen mit überschüssiger schwefliger Säure unter Zufügen von einem Kristall Jodkalium und bestimmt das Antimon auf jodometrischem Wege. Etwa vorhandenes Arsen wird hierbei mit bestimmt und muss daher entweder zuvor durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus stark salzsaurer Lösung entfernt oder in einer besonderen Probe bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Zur Bestimmung des Arsens wird die Legierung bei möglichst niederer Temperatur in Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat gelöst, die Lösung durch einige Tropfen einer stark salzsauren Zinnchlorürlösung reduziert und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das abfiltrierte Arsensulfid, das zuerst mit einer Mischung von 5 Teilen Salzsäure und 2 Teilen Schwefelwasserstoffwasser, dann mit Wasser ausgewaschen wird, löst man in Natriumsulfid unter Zusatz von Chlorammonium und versetzt das Filtrat mit Salzsäure und etwas Bromwasser. Hierauf reduziert man die Arsensäure mit schwefliger Säure und Jodkalium und titriert die arsenige Säure in üblicher Weise mit Jodlösung.

---

[1]) Dieses Referat S. 727.

Die durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Sulfide von Blei, Kupfer, Wismut etc. werden in Salpetersäure gelöst und unter Anwendung bekannter Methoden getrennt und bestimmt.

Legierungen, welche Blei, Antimon und Zinn enthalten, werden von S. Burman[1]) in folgender Weise analysiert. 0,5 *g* Feilspäne der Legierung werden in einem kleinen Becherglase mit Salzsäure überdeckt und mit 2—3 *g* Weinsteinsäure und so viel Brom versetzt, dass die Auflösung beginnt. Man bringt die Legierung unter Erwärmen auf 30—50° C. völlig in Lösung, vertreibt das Brom nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und Salpetersäure und fällt das Blei als Chlorid, indem man die zehnfache Menge mit Äther gesättigten, absoluten Alkohols zugibt. Das Bleichlorid wird anfangs mit weinsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen, in einem Tiegel bei 200° C. getrocknet und gewogen; es kann auch in Bleisulfat übergeführt und als solches bestimmt werden. Die nach Abscheidung des Bleis erhaltene Lösung wird verdünnt und gekocht, bis der grösste Teil des Alkohols entfernt ist. Hierauf wird mit Ammoniak neutralisiert, mit 10—15 *g* Natriumhyposulfit und 1 *cc* Salzsäure versetzt, auf 700 bis 800 *cc* verdünnt und zum Kochen erhitzt, wobei die Abscheidung des Antimons beginnt. Man gibt nun nach und nach kleine Mengen Salzsäure hinzu, bis kein weiteres Antimon mehr ausfällt. Ist im Filtrate noch etwas Antimon vorhanden, so kann man ohne Bedenken einen Augenblick Schwefelwasserstoff einleiten, da das Zinn erst bei mehrere Minuten andauerndem Einleiten gefällt wird. Das mit Schwefel gemengte Antimonsulfid wird auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gesammelt und ein aliquoter Teil des gewogenen Niederschlags entweder in Trisulfid oder Tetroxyd übergeführt. Sind in der Legierung Kupfer und Wismut vorhanden, so werden dieselben mit dem Antimon gefällt und können von diesem durch Behandlung mit Ammoniak getrennt werden.

Im Filtrate vom Antimonsulfid werden Zinn und Arsen nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff in der Kälte gefällt, das Arsensulfid wird durch Kochen mit saurem Kaliumsulfit in Lösung gebracht, das Zinnsulfid mit Schwefelwasserstoffwasser unter Zusatz von Ammoniumazetat ausgewaschen und als Zinnoxyd bestimmt.

---

[1]) Jernkon. Annaler, 1902, Heft 12; Dingler's polytechn. Journ. **318**, 190.

Dinan[1]) empfiehlt bei der Untersuchung von Weissmetallen den folgenden Analysengang: Man löst 1 *g* Legierung in Salpetersäure von 40° Baumé unter Erhitzen auf dem Wasserbade, bringt in einer Porzellanschale zur Trockne, durchfeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und nimmt mit siedendem Wasser auf. Der ungelöst bleibende Rückstand wird erst durch Dekantation, dann auf dem Filter gut ausgewaschen; er enthält das Zinn und Antimon, sowie mit diesen verbunden 2—3 % Blei und Kupfer. Nach dem Durchstossen des Filters spritzt man den Niederschlag mit höchstens 150 *cc* Wasser in ein Becherglas, gibt 7 *g* Oxalsäure und 7 *g* Ammoniumoxalat hinzu, kocht etwa $^3/_4$ Stunden und verdünnt auf etwa 250 *cc*. Ohne eine von Blei herrührende Trübung zu beachten, behandelt man nun die im Wasserbade auf 90—95° C. erhaltene Flüssigkeit 2—3 Stunden mit Schwefelwasserstoff und fällt Antimon, Blei und Kupfer als Sulfide, die abfiltriert und mit luftfreiem Wasser vollständig ausgewaschen werden. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs eingedampft, mit noch 9—10 *g* Oxalsäure versetzt und die auf 150 *cc* verdünnte Lösung bei 65—70° C., 3,5—4 Volt und 0,5—0,7 Ampère pro *qdm* elektrolysiert. Der Zinnniederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Den Niederschlag der Sulfide spritzt man vom Filter, bringt das Antimon durch Kochen mit Kalilauge (2 *g* KOH auf 15 *cc* Wasser) vollständig in Lösung, filtriert durch dasselbe Filter und wäscht gut aus. Das etwas eingeengte Filtrat wird mit 50 *cc* gesättigter Natriumsulfidlösung versetzt und das Antimon bei 50—60° C., 1,5—2 Volt und 1 Ampère pro *qdm* elektrolytisch gefällt. Das antimonhaltige Filtrat kann auch mit 50—60 *cc* konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit 1 *g* Kaliumchlorat oxydiert und das gebildete Antimonpentachlorid nach dem Wegkochen des Chlors jodometrisch bestimmt werden.

Das Filter mit dem Blei- und Kupfersulfid wird verascht, in Salpetersäure gelöst und die Lösung samt dem allerersten Filtrate zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure verdampft. Im Filtrate vom Bleisulfat wird sodann das Kupfer nach Zufügen von Salpetersäure elektrolytisch bestimmt. Die Methode ist auch auf Bronzen anwendbar, und kann alsdann vorhandenes Zink nach Abscheidung des Kupfers bestimmt werden.

---

[1]) Moniteur scientifique **19**, 92; Chem. Zentralblatt **76**, 1, 770.

A. G. Levy [1]) hat zur Bestimmung des Zinns in Zinnkupferlegierungen eine schnelle Methode vorgeschlagen, nach welcher die Legierung in einem mit Chlorwasserstoff beladenen Chlorstrom aufgeschlossen und das Zinn verflüchtigt wird. Der Aufschluss wird in einem Destillationskölbchen mit seitlich angeschmolzenem, erst aufwärts, dann abwärts gerichtetem Rohr ausgeführt, das in Verbindung mit zwei Volhard'schen Vorlagen gebracht wird. Das Chlor wird durch eine bis etwa in die Mitte des Kölbchens reichende Röhre zugeführt und das Übergehen von Flüssigkeitströpfchen durch einen Bausch Glaswolle verhindert, der sich unter der Ansatzstelle des seitlichen Rohrs befindet. Man bringt in das Kölbchen 0,5 *g* der fein verteilten Legierung und leitet gut getrocknetes, mit Chlorwasserstoff beladenes Chlorgas ein. Um die letzten Reste von Zinn überzuführen, gibt man in das erkaltete Kölbchen 10 *cc* Salzsäure, die alsdann im Chlorstrom überdestilliert werden. Im Destillate wird nun das Zinn mit den geringen Mengen von Arsen und eventuell Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und in bekannter Weise bestimmt.

Zur Bestimmung des Zinns im Weissblech verflüchtigt G. Lunge [2]) das Zinn durch vorsichtiges Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorgas, fängt das Zinnchlorid in mit Wasser beschickten Vorlagen auf und scheidet das Zinn aus der sich ergebenden Lösung durch Fällung mit Ammonnitrat ab.

H. Mastbaum [3]) behandelt die Weissblechschnitzel wiederholt mit 10-prozentiger Salzsäure bei Siedhitze, neutralisiert die Lösung nahezu mit Ammoniak und versetzt mit stark gelbem Ammoniumsulfid. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird alsdann das Zinn mit Essigsäure als Sulfid gefällt und als Oxyd bestimmt.

R. Job [4]) übergiesst in einem 200 *cc*-Kolben etwa 5 *g* Marmor mit 100 *cc* Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht und bringt nach 5 Minuten das in Streifen geschnittene Zinnblech oder Lötzinn mit etwas Marmor in den Kolben, der nun mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen und erhitzt wird. Nach raschem Abkühlen ergänzt man das Volumen und titriert 50 *cc* mit Jodlösung. Hierauf misst man in ein zweites Glas die bei der Titration verbrauchte Jodlösung ab, gibt

[1]) The Analyst **30**, 361.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 429.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 330.
[4]) Journ. of the soc. of chem. industry **17**, 325.

50 *cc* der Zinnlösung hinzu und titriert mit Jodlösung zu Ende. Die zweite Titration ist gültig.

H. Angenot[1]) schmelzt 3—4 *g* der Weissblechschnitzel mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumsuperoxyd in einem Eisentiegel und verfährt im wesentlichen wie bei der Bestimmung des Zinns in Erzen und Legierungen[2]). Etwa vorhandenes Blei wird auch hier zum Teil mit der Metazinnsäure gefällt und kann durch Digerieren des ausgewaschenen Niederschlags mit Salpetersäure entfernt werden.

Zur Bestimmung des Zinns im käuflichen Antimon löst man nach J. P. und H. S. Pattinson[3]) 6 *g* der gepulverten Probe in 75 *cc* Schwefelsäure von 1,83 spezifischem Gewicht unter Erhitzen über der Bunsenflamme und lässt erkalten, wobei die grösste Menge des Antimons als Antimonpentasulfat abgeschieden wird. Das letztere wird an der Pumpe unter Benutzung eines Asbestfilters abfiltriert, mit Schwefelsäure von 1,83 spezifischem Gewicht ausgewaschen und Filtrat und Waschflüssigkeit mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt. Die Lösung, in welcher nur etwa 0,03 *g* Antimon, dagegen alle Verunreinigungen des Antimons mit Ausnahme des Bleis vorhanden sind, wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und mit Schwefelammonium versetzt. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Sulfide werden Zinn, Antimon und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, in brombaltiger Salzsäure wieder gelöst und nach dem Sättigen der Lösung mit Oxalsäure, Antimon und Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrate ergibt sich sodann das Zinn durch Fällung mit Ammon, Schwefelammon und Essigsäure als Sulfid, das abfiltriert und als Zinnoxyd gewogen wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über die Paarung von Säurehydraziden mit Zuckerarten hat Richard Kahl[4]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 521.

[2]) Dieses Referat S. 732.

[3]) Journ. of the soc. of chem. industry **17**, 214.

[4]) Zeitschrift Ver. Rübenzucker-Industrie 1904, S. 1091; durch Chem. Zentralblatt **75**, II, 1493.

Zur Elimination der löslichen Bestandteile behandelt man das Rohcyan mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, dem einige Kubikzentimeter einer Magnesiumchloridlösung zugefügt sind. Ein Kochen ist unbedingt zu vermeiden, da sich sonst das Verhältnis der löslichen und unlöslichen Bestandteile ändert.

Bei der Bestimmung der Cyanalkalien ist darauf zu achten, dass die Eisencyanverbindungen nicht zersetzt werden und sich kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Man destilliert deshalb die Lösungen nach Zusatz von Magnesiumsalzen, oder löslichen Bleisalzen, wenn eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu befürchten ist. Die den Cyanalkalien entsprechende Cyanwasserstoffsäure wird quantitativ überdestilliert; man fängt sie in Natronlauge auf und kann sie nach Zusatz von etwas Jodkaliumlösung [1]) durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung bestimmen. Die Genauigkeit der Analyse wird durch die Gegenwart von Rhodansalzen und Eisencyanverbindungen nicht beeinflusst, die Sulfide werden ja durch die Bleisalze unschädlich gemacht.

Die Eisencyanverbindungen führt man zu ihrer Bestimmung in Quecksilbercyanid über. Bei den löslichen Salzen genügt Behandeln mit alkalischer Quecksilberchloridlösung; die unlöslichen Eisencyanverbindungen schliesst man durch Verreiben mit kalten Ätzalkalien auf. Man kocht nach Zusatz von Magnesiumchloridlösung und zuletzt unter Zugabe von Quecksilberchlorid, 1 Molekül $HgCl_2$ auf 3—4 Moleküle $MgCl_2$. Nach folgenden Umsetzungsgleichungen wird alles Cyan in Quecksilbercyanid übergeführt.

$$6\,KOH + 3\,MgCl_2 = 3\,Mg(OH)_2 + 6\,KCl$$

$$2\,K_4FeCy_6 + 8\,HgCl_2 + 3\,Mg(OH)_2 = 6\,HgCy_2 + Hg_2Cl_2 + Fe_2(OH)_6 + 3\,MgCl_2 + 8\,KCl.$$

Beim Kochen mit Wasser wird das Quecksilbercyanid nicht zerlegt; nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destilliert, liefert es quantitativ Cyanwasserstoffsäure, welche, wie oben angegeben, bestimmt wird. Rhodanate werden hierbei nicht angegriffen; Sulfide werden durch Kochen mit Magnesiumchloridlösung zersetzt und Thiosulfate werden bei der Behandlung mit alkalischer Quecksilberchloridlösung unschädlich gemacht (cf. weiter unten).

Von Schwefelverbindungen finden sich Sulfite und Monosulfide nie im Rohcyan, dagegen Hydrosulfide, Polysulfide, Thiosulfate

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 18.

und Rhodanverbindungen. Bei der Bestimmung derselben wendet der Verfasser seine schon früher [1]) mitgeteilten Methoden an.

Aus den Sulfiden entfernt man den Schwefelwasserstoff durch Destillation der Lösungen im Kohlensäurestrome nach Zusatz von Magnesiumchlorid. Den übergehenden Schwefelwasserstoff fängt man in vorgelegter $^1/_{10}$-Normaljodlösung auf. Da bei Gegenwart von Cyanalkalien die mit überdestillierte Cyanwasserstoffsäure mit dem Jod Jodcyan bilden würde, so verhindert man dessen Entstehung, indem man der Jodlösung Salzsäure zufügt. Die hierbei auftretenden wechselseitigen Umsetzungen veranschaulichen folgende Gleichungen:

$$HCN + 2J = CNJ + HJ. \qquad CNJ + HCl = CNH + JCl.$$
$$JCl + HJ = HCl + 2J.$$

Die freie Salzsäure wirkt bei der Titration des überschüssigen Jods mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung nicht störend; eine Neutralisation derselben durch Natriumbikarbonat darf nicht erfolgen.

Aus den Thiosulfaten und Rhodanaten entwickelt der Verfasser, nach Elimination der Sulfide in oben angegebener Weise, mittels Aluminiums (am besten in Form von Blechröllchen) und Salzsäure wiederum quantitativ Schwefelwasserstoff, welcher wie oben in vorgelegter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung aufgefangen wird.

$$3\,Na_2S_2O_3 + 8\,Al + 30\,HCl = 8\,AlCl_3 + 6\,NaCl + 9\,H_2O + 6\,H_2S$$
$$3\,KCNS + 4\,Al + 18\,HCl = 4\,AlCl_3 + 3\,KCl + 3\,NH_4Cl + 3\,C + 3\,H_2S.$$

Zur Trennung der Thiosulfate von den Rhodanaten behandelt man das Gemenge mit alkalischer Quecksilberchloridlösung (wie oben $6\,KOH + 3\,MgCl_2 + HgCl_2$). Die Thiosulfate werden als Schwefelquecksilber abgeschieden:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + MgO = HgS + 2\,NaCl + MgSO_4.$$

Man bringt auf Volumen und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrates die Rhodanate nach Reduktion mit Aluminium und Salzsäure. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an Thiosulfat. Die Gegenwart von Eisencyanverbindungen wirkt bei der Bestimmung der Rhodanate nicht störend.

In seiner vierten Abhandlung [2]) weist Feld auf die Schwierigkeiten hin, die sich bei Anwesenheit von Eisenverbindungen — Ferro- und Ferrihydroxyd — in Gegenwart der anderen Verunreinigungen der

---

[1]) Chem. Industrie 1898, S. 374; vergl. auch diese Zeitschrift **42**, 708.

[2]) Journ. f. Gasbeleuchtung **46**, 642.

Bestimmung des Ferrocyans entgegenstellen. In bezug auf seine dort empfohlene Arbeitsweise müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

In seiner letzten Abhandlung skizziert Feld[1]) den einfachen Gang der Analyse des Rohcyans. Die lufttrockene Substanz wird zur Extraktion der löslichen Bestandteile, wie oben angegeben, mit magnesiumchloridhaltigem Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt. In einem aliquoten Teile des Filtrates bestimmt man das nicht an Eisen gebundene Cyan, die Cyanalkalien (vergleiche den ersten Teil des Referates), durch Destillation mit Bleinitratlösung unter Zusatz von etwas Magnesiumchlorid. Da mit der Cyanwasserstoffsäure auch etwas Schwefelwasserstoff übergehen kann, behandelt man die vorgelegte Natronlauge vor der Titration mit Bleikarbonat und führt diese erst nach der Filtration aus.

In einem andern aliquoten Teile der ursprünglichen, wässerigen Lösung bestimmt man die löslichen Eisencyanverbindungen. Durch Kochen der mit Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd versetzten Lösung eliminirt man die Sulfide und die Cyanalkalien. Es folgt dann die angegebene Behandlung mit alkalischer Quecksilberchloridlösung und Destillation der Cyanwasserstoffsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure.

Die unlöslichen Eisencyanverbindungen bestimmt man gemeinschaftlich mit den löslichen direkt in dem lufttrockenen Rohcyan.

Zur Zersetzung der Sulfide und des Cyankaliums dampft man mit Magnesiumchloridlösung zur Trockene. Der Rückstand wird mit kalter, konzentrierter Natronlauge aufgeschlossen, alsdann verfährt man genau in der oben angegebenen Weise, Kochen mit Quecksilberchloridlösung, Destillation etc. Für die Bestimmung der Schwefelverbindungen gelten die oben gemachten Angaben.

Einen Nachweis von Verfälschungen im Katechu gibt D. Hooper[2]) an. 1 bis 2 *g* fein verteilter Katechu wird während 24 Stunden mit 90-prozentigem Alkohol unter zeitweisem Umschütteln digeriert; man giesst die Extraktflüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mit Alkohol so lange aus, bis er farblos erscheint. Der Alkohol wird verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet.

Eine gute Qualität Katechu soll 70 und mehr Prozente Extrakt liefern, eine mittlere 60—70 %, während ein Katechu mit 50 und weniger Prozent Extrakt als minderwertig betrachtet werden muss.

---

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung **46**, 660.

[2]) Agric. Ledger [3] 1906, S. 44; durch Journ. of the Soc. of chem. Industry **25**, 1121.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Reaktionen einiger neuer Arzneimittel berichtet L. Rosenthaler [1]). Der Verfasser hat bei seinen Versuchen folgende Körper geprüft: Azetanilid, Acoin, Anaesthesin, Arrhenal, Aspirin, Bismutum subgallicum, Epikarin, Guajakolkarbonat, Jodol, Laktophenin, Mesotan, α-Naphtol, Neuronal, Nirvanin, Orexin, Orthoform, Phenazetin, Pyramidon, Saccharin, Tannoform, Vioform und Yohimbin. Da es zu weit führen würde, die Resultate, welche der Verfasser bei seinen Versuchen erhalten hat, mitzuteilen, so muss ich mich darauf beschränken, auf das Original zu verweisen.

Zur Wertbestimmung des Mutterkorns stellen Caesar und Loretz [2]) den Cornutingehalt in folgender Weise fest: 25 *g* feines Drogenpulver entfettet man durch Behandeln mit Petroläther, übergiesst das vom Petroläther befreite Pulver mit 125 *g* Äther und nach einigen Minuten mit einem Gemisch aus 1 *g* gebrannter Magnesia und 20 *g* Wasser und schüttelt während einer halben Stunde oft und kräftig durch. Man filtriert von dem Ätherauszuge so viel als möglich durch fettfreie Watte in ein passendes Gefäss, schüttelt mit einem Gramm Wasser und etwas gebrannter Magnesia kräftig durch und erschöpft 100 *g* des klaren Ätherauszuges so lange mit Salzsäure von 0,5%, bis kleine Mengen der letzten Ausschüttelung durch Meyer's Reagens nicht mehr getrübt werden. Die vereinigten salzsauren Auszüge befreit man durch gelindes Erwärmen vom Äther, schüttelt nach dem Erkalten mit etwa 0,1 *g* Kieselgur und filtriert. Das blanke Filtrat macht man mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch und schüttelt mit 25, 10 und 10 *cc* Äther aus. Die gesammelten Ätherauszüge bringt man in einen gewogenen Kolben, entfernt den Äther, trocknet und wägt.

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 778.

[2]) Caesar und Loretz, Geschäftsber. 1905; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 1348.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Seine Methode zur Analyse des Glykogens hat E. Pflüger[1]) neuerdings durch sehr eingehende Untersuchungen vervollkommnet, so dass er jetzt eine möglichst reine, vor allem ganz farblose, möglichst konzentrierte Lösung des Glykogens erhält. Die Abweichungen von dem früher mitgeteilten Verfahren betreffen viele Einzelheiten, die im Original einzusehen sind. Von besonderer Wichtigkeit ist aber noch der Nachweis, dass der nach Pflüger aus dem Glykogen durch Invertierung gewonnene Zucker nur dem Glykogen und keiner anderen Substanz seinen Ursprung verdankt und dass der erhaltene Zucker nur Dextrose ist, dem keine andere Substanz beigemengt ist. Wenn man mit der notwendigen Sorgfalt die Drehung des Glykogens bestimmt, kann praktisch auf die Invertierung und Bestimmung des Zuckers verzichtet werden. Am sichersten und genauesten wird der Wert für das Glykogen festgestellt, wenn man invertiert und den Zucker durch Reduktion bestimmt. Sind die zu untersuchenden Zuckermengen sehr klein, so muss Pflüger's gravimetrische Methode in Anwendung kommen.

Auf die Wichtigkeit der Glykogenbestimmung für den Nachweis von Pferdefleisch, der unter anderen von Pflüger[2]) und R. Ostertag[3]) erörtert worden ist, kann hier nur hingewiesen werden.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Azeton und Azetessigsäure. Die bekannte Legal'sche Probe auf Azeton hat F. Lange[4]) in der Art zu einer Ringprobe umgestaltet, dass sie sich zu Demonstrationszwecken besonders eignet. Harn (etwa 15 *cc*) wird im Reagensglas mit 0,5—1 *cc* Eisessig versetzt; nach Zusatz einiger Tropfen einer frisch bereiteten Natriumnitroprussidlösung lässt man einige Kubikzentimeter Ammoniak vorsichtig zufliessen. Dieses bleibt über dem Urin-Säure-Gemisch stehen. Bei Anwesenheit von Azeton entsteht an der Berührungsstelle ein intensiv violetter Ring. Wichtig ist, dass hierbei eine Verwechslung mit Kreatinin ausgeschlossen ist.

---

[1]) Pflüger's Archiv **114**, 231.
[2]) Pflüger's Archiv **113**, 465, 514.
[3]) Ebenda **113**, 538.
[4]) Münchener mediz. Wochenschrift **58**, 1764.

Fr. Bloch[1]) benutzt zur quantitativen Azetonbestimmung als Mafs die Zeit, die verstreicht, bis die Rotfärbung azetonhaltigen Harns mit Nitroprussidkalium in die gelbe einer (als Kontrolle dienenden) Eisenchloridlösung übergeht. Wegen des Kreatinins ist die bei gekochtem Harn erhaltene Zeit abzuziehen. Bei Gehalt an Azetessigsäure ist zu kochen und die Probe am Destillat anzustellen.

Für den Nachweis der Azetessigsäure hat E. Riegler[2]) sowohl seine Jodsäure-Reaktion als auch die von Arnold mit Paramidoazetophenon modifiziert und verschärft. Auch L. Lindemann[3]) schlägt vor, bei der seinigen[4]), wenn es sich um harnsäurereiche und sehr konzentrierte Harne handelt, nur 5 *cc* Harn, oder bei Verwendung von 10 *cc* Harn 10 Tropfen Jodjodkaliumlösung zu gebrauchen und nicht zu heftig zu schütteln.

Die Extraktion von Fett aus Fäzes und das Vorkommen von Lezithin hat J. H. Long[5]) studiert und grössere Mengen Rohfett erhalten, wenn er anstatt der üblichen Sandmethode eine Papierwickelmethode anwandte, wie sie auch bei der Milchuntersuchung üblich ist. Von der zu untersuchenden feuchten Masse werden 10—15 *g* der einheitlich gemischten, mit sehr verdünnter Salzsäure angesäuerten Probe mit einem Spatel auf einem Streifen Papier ausgebreitet, der Streifen aufgerollt, mit einem Stück extrahierten Baumwollengarns verschlossen und getrocknet. Der rasch trocknende Wickel wird dann im Soxhlet-Apparat mit wasserfreiem Äther extrahiert. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung enthält Cholesterin, Lezithin und andere Substanzen; aus 10 *g* Fäzes mit 2—2,5 *g* Trockensubstanz wurden 0,4—0,8 *g* dieses Rohfetts extrahiert; 1 *g* desselben enthielt häufig 1,5 *mg* Phosphorsäureanhydrid. Aus 3 normalen Fäzes erhielt Long Mengen von P_2O_5, die 3—5,5 *g* Lezithin in der täglichen Ausscheidung entsprechen würden; er hält daher Untersuchungen über die Art der durch Äther aus Fetten extrahierbaren organischen Phosphorverbindungen für nötig, die wahrscheinlich nicht ausschliesslich lezithinartige Verbindungen seien.

---

[1]) Deutsche mediz. Wochenschrift **32**, 261.
[2]) Münchener mediz. Wochenschrift **53**, 448.
[3]) Ebenda **53**, 1019.
[4]) Diese Zeitschrift **45**, 401.
[5]) Journal of the American chemical Society **28**, 704; vom Verf. eingesandt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte. Über dieses Thema hat Th. W. Richards[1]) am 6. Juni d. J. in der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin einen längeren Vortrag gehalten, dem ich Folgendes entnehme. Zunächst weist er darauf hin, dass die Atomgewichte bei der Deutung der Materie die wichtigste Rolle spielen und nicht etwa nur einzelne, den Elementen zugehörige Zahlen darstellen, und bespricht, daran anschliessend, die Arbeiten der früher auf diesem Gebiet tätigen Forscher, wie Richter, Dalton, Berzelius, Dumas, Marignac und Stas, deren Erfolge er wohl anerkennt, wenn auch in fast allen Untersuchungen derselben bei jetzt angestellten Forschungen Fehler aufgefunden wurden. Als grundlegende Bedingungen für die Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen stellt Richards folgende auf:

»An erster Stelle muss eine passende Substanz gefunden werden, die man in vollkommen reinem Zustande erhalten kann. Zweitens darf diese Verbindung neben dem zu studierenden Elemente nur Elemente mit wohlbekanntem Atomgewicht enthalten. Drittens muss die Valenz der Elemente in dieser Verbindung wohl definiert sein; die Substanz darf zum Beispiel nicht aus einer Mischung zweier Oxydationsstufen bestehen. Viertens muss die ausgewählte Verbindung für die Analyse geeignet sein, beziehungsweise ihre exakte Synthese aus den gewogenen Elementen möglich sein.«

Nur wenn all' diese Punkte beachtet sind, können einwandsfreie Resultate erhalten werden.

Es handelt sich also hauptsächlich um die Darstellung von jeglichen Verunreinigungen freier Substanzen und deren Analyse, entweder durch Bestimmung ihrer Zusammensetzung oder durch Vergleichung mit gewogenen Mengen anderer reiner Substanzen.

Dabei spielen namentlich die Reinigungsmethoden eine grosse Rolle. Diese bestehen meistenteils in der Überführung einer Substanz aus einem Zustand in einen anderen, reineren, wie zum Beispiel im Auflösen und Auskristallisierenlassen von Salzen, in der Destillation von flüssigen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 2767.

Körpern etc. etc. Bei der quantitativen Bestimmung müssen die Abscheidungen der betreffenden Körper einerseits quantitativ verlaufen, das heist, es muss eine vollständige Abscheidung der zur Wägung oder zur Messung zu bringenden Substanz erfolgen, andererseits muss die Verunreinigung durch fremde Körper vermieden werden. Und gerade bei diesen Operationen der Reindarstellung, resp. quantitativen Abscheidung, sind neuerdings Fehlerquellen entdeckt worden, die auszuschalten es der äussersten Sorgfalt und des genauesten Arbeitens bedarf. Eine dieser Schwierigkeiten präzisiert Richards in folgender Regel:

Jede Substanz, die sich in einer festen Phase abscheidet, hat die Neigung, auf ihrer Oberfläche oder in ihrem Innern einen Teil der anderen Substanz in der Phase, aus der sie abgeschieden wurde, zurückzuhalten.

Diese Adsorption, Okklusion oder Inklusion kann natürlich in höherem oder geringerem Mafse eintreten und lässt sich bei festen Körpern, wenn man zum Beispiel auch die letzten Spuren Wasser aus ihnen vertreiben will, nur dadurch vermeiden, dass man sie, bevor man sie zur Wägung bringt, schmelzt. Beim Fällen von Niederschlägen zeigt es sich oft, dass auch andere in der Lösung befindliche Substanzen mitgerissen werden, so Natriumchlorid, Silbernitrat oder Natriumnitrat mit Chlorsilber, und auswaschen lässt sich in der Regel von diesen Verunreinigungen nur derjenige Teil, der sich an der Oberfläche des Niederschlags befindet.

Diese Fehlerquelle zeigt sich sogar bei der Umwandlung von festen Körpern in andere feste Körper, wie bei Kupferoxyd, das, wenn man es durch Glühen von Kupfernitrat hergestellt hat, immer Stickstoff eingeschlossen enthält.

Zur Reinigung von Kristallen empfiehlt Richards, namentlich zur Entfernung der Mutterlauge, das Zentrifugieren derselben, das trotz seiner Vorzüge, wie er glaubt, noch viel zu wenig Anwendung gefunden hat.

Ein anderer Umstand, der die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigen kann, ist der, dass sich fast immer grössere oder geringere Spuren von Niederschlägen in den Lösungen, aus denen sie gefällt wurden, lösen, und dass auch häufig die Gefässe, in denen die Fällung vorgenommen wurde, von dem Lösungsmittel angegriffen werden. Dies letztere wird in neuerer Zeit dadurch vermieden, dass man so weit, wie möglich, Quarz- und Platin-Gefässe benutzt. Zur Bestimmung des

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte. Über dieses Thema hat Th. W. Richards[1]) am 6. Juni d. J. in der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin einen längeren Vortrag gehalten, dem ich Folgendes entnehme. Zunächst weist er darauf hin, dass die Atomgewichte bei der Deutung der Materie die wichtigste Rolle spielen und nicht etwa nur einzelne, den Elementen zugehörige Zahlen darstellen, und bespricht, daran anschliessend, die Arbeiten der früher auf diesem Gebiet tätigen Forscher, wie Richter, Dalton, Berzelius, Dumas, Marignac und Stas, deren Erfolge er wohl anerkennt, wenn auch in fast allen Untersuchungen derselben bei jetzt angestellten Forschungen Fehler aufgefunden wurden. Als grundlegende Bedingungen für die Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen stellt Richards folgende auf:

»An erster Stelle muss eine passende Substanz gefunden werden, die man in vollkommen reinem Zustande erhalten kann. Zweitens darf diese Verbindung neben dem zu studierenden Elemente nur Elemente mit wohlbekanntem Atomgewicht enthalten. Drittens muss die Valenz der Elemente in dieser Verbindung wohl definiert sein; die Substanz darf zum Beispiel nicht aus einer Mischung zweier Oxydationsstufen bestehen. Viertens muss die ausgewählte Verbindung für die Analyse geeignet sein, beziehungsweise ihre exakte Synthese aus den gewogenen Elementen möglich sein.«

Nur wenn all' diese Punkte beachtet sind, können einwandsfreie Resultate erhalten werden.

Es handelt sich also hauptsächlich um die Darstellung von jeglichen Verunreinigungen freier Substanzen und deren Analyse, entweder durch Bestimmung ihrer Zusammensetzung oder durch Vergleichung mit gewogenen Mengen anderer reiner Substanzen.

Dabei spielen namentlich die Reinigungsmethoden eine grosse Rolle. Diese bestehen meistenteils in der Überführung einer Substanz aus einem Zustand in einen anderen, reineren, wie zum Beispiel im Auflösen und Auskristallisierenlassen von Salzen, in der Destillation von flüssigen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 2767.

Körpern etc. etc. Bei der quantitativen Bestimmung müssen die Abscheidungen der betreffenden Körper einerseits quantitativ verlaufen, das heist, es muss eine vollständige Abscheidung der zur Wägung oder zur Messung zu bringenden Substanz erfolgen, andererseits muss die Verunreinigung durch fremde Körper vermieden werden. Und gerade bei diesen Operationen der Reindarstellung, resp. quantitativen Abscheidung, sind neuerdings Fehlerquellen entdeckt worden, die auszuschalten es der äussersten Sorgfalt und des genauesten Arbeitens bedarf. Eine dieser Schwierigkeiten präzisiert Richards in folgender Regel:

Jede Substanz, die sich in einer festen Phase abscheidet, hat die Neigung, auf ihrer Oberfläche oder in ihrem Innern einen Teil der anderen Substanz in der Phase, aus der sie abgeschieden wurde, zurückzuhalten.

Diese Adsorption, Okklusion oder Inklusion kann natürlich in höherem oder geringerem Mafse eintreten und lässt sich bei festen Körpern, wenn man zum Beispiel auch die letzten Spuren Wasser aus ihnen vertreiben will, nur dadurch vermeiden, dass man sie, bevor man sie zur Wägung bringt, schmelzt. Beim Fällen von Niederschlägen zeigt es sich oft, dass auch andere in der Lösung befindliche Substanzen mitgerissen werden, so Natriumchlorid, Silbernitrat oder Natriumnitrat mit Chlorsilber, und auswaschen lässt sich in der Regel von diesen Verunreinigungen nur derjenige Teil, der sich an der Oberfläche des Niederschlags befindet.

Diese Fehlerquelle zeigt sich sogar bei der Umwandlung von festen Körpern in andere feste Körper, wie bei Kupferoxyd, das, wenn man es durch Glühen von Kupfernitrat hergestellt hat, immer Stickstoff eingeschlossen enthält.

Zur Reinigung von Kristallen empfiehlt Richards, namentlich zur Entfernung der Mutterlauge, das Zentrifugieren derselben, das trotz seiner Vorzüge, wie er glaubt, noch viel zu wenig Anwendung gefunden hat.

Ein anderer Umstand, der die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigen kann, ist der, dass sich fast immer grössere oder geringere Spuren von Niederschlägen in den Lösungen, aus denen sie gefällt wurden, lösen, und dass auch häufig die Gefässe, in denen die Fällung vorgenommen wurde, von dem Lösungsmittel angegriffen werden. Dies letztere wird in neuerer Zeit dadurch vermieden, dass man so weit, wie möglich, Quarz- und Platin-Gefässe benutzt. Zur Bestimmung des

geringen, in Lösung gegangenen Anteils von Niederschlägen bedient sich Richards des auch an dieser Stelle bei Berichten über Arbeiten dieses Forschers häufig genannten Nephelometers, eines Instruments, mit dem man Spuren von Niederschlägen dadurch quantitativ ermittelt, dass man die von ihnen in Flüssigkeiten bewirkte Trübung mit der von bekannten Mengen herstammenden vergleicht.

Die anzuwendenden Wagen brauchen nach der Ansicht des Redners nicht von besonderer Feinheit zu sein, mehr Wert legt er darauf, dass, um aus der Einwirkung der Luft auf die Oberfläche der zu wägenden Gefässe und aus deren hygroskopischer und elektrischer Beschaffenheit herrührende Fehler zu eliminieren, zur Tarierung derselben möglichst gleiche Gefässe benutzt werden.

Eine wie bedeutende Ungenauigkeit der Resultate dadurch eintreten kann, dass die schliesslich zur Wägung gebrachte Substanz noch hygroskopisch fester gebundenes Wasser enthält, zeigt Richards an folgendem Beispiel: Enthielte bei der Atomgewichtsbestimmung des Nickels das Nickelobromid, das zur Ermittelung des Bromgehaltes dienen soll, nur $^1/_{10}\,^0/_0$ Wasser, so erhöhte sich das Resultat schon um 0,22 Einheiten, nämlich von 58,7 auf 58,93, also um 0,3 $^0/_0$.

Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wendet er einen aus zwei in einander passenden Röhren aus hartem und weichem Glas bestehenden Apparat an, in dem die Substanz in jedem beliebigen Gas samt Schiffchen und Wägeröhrchen erhitzt und letzteres dann während des Durchleitens von trockner Luft geschlossen werden kann, so dass jede Aufnahme von aus der Atmosphäre stammender Feuchtigkeit ausgeschlossen ist.

Zum Schluss streift Richards noch mit anerkennenden Worten die neueren Arbeiten der anderen auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen tätigen Forscher, verbreitet sich dann näher über die Synthese des Silbernitrats, über die nächstens an dieser Stelle ausführlich berichtet werden soll, und kommt nochmals auf seine schon anfangs ausgesprochene Ansicht zurück, dass die genauesten und sorgfältigsten Untersuchungen über Atomgewichte zugleich einen grossen Fortschritt zum Verständnis der letzten Natur der Materie bedeuten.

Berichtigung.

Im laufenden Jahrgang dieser Zeitschrift, Seite 444, Zeile 8 von oben lies: „so wird Quecksilbercyanid quantitativ gebildet“ statt „so wird Quecksilbercyanid quantitativ gefällt“.

Die Chemie der Proteïnkörper des Weizenkornes.[1])

Teil II.[2])

Darstellung der Proteïne in genügender Menge für die Hydrolyse.

Von

Thomas B. Osborne und **Isaak F. Harris.**

Um die Zersetzungsprodukte der Proteïne beim Sieden mit starken Säuren zu studieren, musste von ganz reinen Rohmaterialien ausgegangen werden. Nun kann aber eine positive Sicherheit über die chemische Individualität der Proteïnsubstanzen mit unsern gegenwärtigen Mitteln nicht erbracht werden, wenn auch kein Zweifel darüber besteht, dass man aus Samen und tierischen Geweben Proteïnsubstanzen isolieren kann, die entschieden ganz verschiedene Körper sind.

So können aus dem Weizenkorne fünf unzweifelhaft verschiedene Proteïnformen isoliert werden, die sich nach ihrer Zusammensetzung, ihrer Löslichkeit und ihrem physikalischen Verhalten von einander unterscheiden. Ob jede derselben ein chemisches Individuum oder eine Mischung von zwei oder mehreren ähnlichen Substanzen ist. kann zur Zeit nicht festgestellt werden. Alles, was man darüber sagen kann, besteht darin, dass es bis jetzt nicht möglich war, dieselben in Fraktionen zu trennen, deren Eigenschaften eine Mischung anzeigen.

In Anbetracht der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Proteïne gegen Säuren, Alkalien und Salze können geringe Unterschiede in der Löslichkeit nicht genügen, um hieraus Schlüsse auf eine verschiedene Individualität von Proteïnen zu ziehen. So wird das Proteïn Edestin, welches in reinem Wasser ganz unlöslich ist, in Gegenwart eines winzigen Säuregehaltes entschieden löslich darin. Zusatz einer geringen Menge

---

[1]) Nach dem American Journal of Physiology **17**, No. III bearbeitet und übersetzt von V. Griessmayer.

[2]) Teil I ist veröffentlicht in dieser Zeitschrift **44**, 516 ff.

eines Neutralsalzes fällt das Proteïn aus dieser sauren Lösung, während eine grössere Menge von Salz es sofort wieder auflöst.

Solche Unterschiede in der Löslichkeit haben mit dem eigentlichen Proteïnmolekül nichts zu schaffen, sondern sie kommen von der Bildung von Proteïnsalzen her, deren Löslichkeit von der des freien Proteïns verschieden ist. Da die Bildung solcher Proteïnsalze von Bedingungen abhängt, über die man sich in den meisten Fällen keine Rechenschaft geben kann, so können solche Verschiedenheiten in der Löslichkeit nicht als Grundlage genommen werden, um verschiedene individuelle Proteïne zu charakterisieren.

Wir dürfen uns also bei dergleichen Untersuchungen nur auf schärfere Unterschiede in der Löslichkeit, wie zum Beispiel in Alkohol oder in starken Salzlösungen, oder in Alkalien, oder auf die Konstanz in der schliesslichen Zusammensetzung von sukzessiven fraktionierten Fällungen stützen.

Wenn also Proteïne in Fraktionen getrennt wurden, welche dieselbe Zusammensetzung, allgemeine Löslichkeit und dieselben physikalischen Eigenschaften haben, so sind wir nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass wir es in jedem Falle mit einem eigenen Proteïnindividuum zu tun haben. Wir können nur behaupten, dass wir mit den jetzigen Mitteln die Trennungsgrenze erreicht haben und dass wir zur Zeit solche Produkte als die einfachsten Einheiten ansehen müssen, mit denen wir uns jetzt zu befassen haben, und die zunächst als Grundlage für unsere weiteren Studien zu dienen haben. Zeigen andrerseits nach obiger Manier charakterisierte Proteïnpräparate bestimmte und konstante Verschiedenheiten von einander, so sind wir berechtigt, sie für verschiedene Substanzen anzusehen. Dass das Weizenkorn zum mindesten fünf solcher verschiedener Proteïnsubstanzen enthält, ist durch umfassende Untersuchungen in Osborne's Laboratorium festgestellt worden.

Diese Proteïne waren: 1. Gliadin, unlöslich in neutralen wässrigen Lösungen, aber von allen anderen dadurch unterschieden, dass es sich in neutralem 70-prozentigem Alkohol rasch löst; 2. Glutenin, ein Proteïn, das eine dem Gliadin sehr ähnliche pro entuale Elementarzusammensetzung hat, löslich in sehr verdünnten sauren und alkalischen Lösungen, aber unlöslich in verdünntem Alkohol oder in neutralen wässrigen Lösungen ist; 3. Leukosin, ein albuminähnliches Proteïn, in reinem Wasser entschieden löslich, wird aus dieser Lösung durch Erhitzen derselben auf 50—60° koaguliert; 4. ein Globulin, das in

Zusammensetzung und Eigenschaften manchen Globulinen ähnlich ist, die in anderen Samen gefunden wurden; 5. eine oder mehrere Proteosen, die in sehr geringer Menge zugegen sind. In einer früheren Abhandlung [1]) waren die Proteïne aus dem Weizenkeim beschrieben worden, und es war dort gezeigt worden, dass das Globulin, Albumin und die Proteose die ganze Proteïnsubstanz dieses Teils des Samens ausmachten. Es schien demnach, dass diese drei Proteïne hauptsächlich im Embryo enthalten wären, und dass das Gliadin und Glutamin nahezu die Gesamtheit der Proteïne des Endosperms oder über 90 % des Totalgehaltes an Proteïnen des Samens ausmachten.

Darstellung des Albumins Leukosin.

Der Weizenembryo enthält ungefähr 10 % Leukosin, während das ganze Korn zirka 0,3 bis 0,4 % liefert. Das Weizenkeimmehl des Handels, welches fast ganz aus dem Embryo zusammen mit einem geringen Gehalte an Endosperm und Kleie besteht, wurde daher dazu benutzt, um das Leukosin in grösseren Mengen darzustellen.

Das frisch gemahlene Mehl wurde mit Wasser ausgezogen, und da die klebrige Lösung innerhalb einer geeigneten Zeit nicht filtriert werden konnte, wurde ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung von Ammonsulfat hinzugesetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser gelöst, die Lösung vollkommen klar filtriert und das Leukosin durch Erhitzen der verdünnten Lösung auf 65° in einem Wasserbad von 70° koaguliert. Da die einzige andere Proteïnsubstanz, die in dieser Lösung vorhanden war, eine relativ unbedeutende Menge von Proteose war, so war das erhaltene Produkt praktisch frei von jedem anderen Proteïn. Dieses Koagulum wurde mit heissem Wasser gründlich gewaschen, um die beigemischte Proteose zu entfernen, und mit absolutem Alkohol entwässert. Das Präparat bildete ein licht weisses Pulver. In seinen physikalischen Eigenschaften und seiner Elementarzusammensetzung ähnelt das Leukosin den Proteïnen der tierischen Gewebe viel mehr wie den Reserveproteïnen des Endosperms. Es ist viel weniger stabil wie die letzteren und wird rascher in eine unlösliche Substanz verwandelt.

[1]) The Journal of the American Chemical Society 1900, S. 22.

Elementarzusammensetzung des Leukosins.

Kohlenstoff	53,02 %
Wasserstoff	6,84 «
Stickstoff	16,80 «
Schwefel	1,28 «
Sauerstoff	22,06 «

Proteïne von ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften wie das Leukosin finden sich in geringer Menge in mehreren Getreidearten und Leguminosen, und es ist möglich, dass diese, wie die meisten der tierischen Proteïne, einen Teil des physiologisch tätigen Gewebes des Embryos bilden und bei dem Stoffwechsel des Samens einem anderen Zwecke dienen wie die Reserveproteïne des Endosperms. Es ist daher interessant, die Resultate der quantitativen Bestimmungen seiner Zersetzungsprodukte teils mit jenen der Reserveproteïne und teils mit jenen von Proteïnen aus physiologisch tätigen tierischen Geweben zu vergleichen.

Darstellung des Globulins.

Behandelt man das ganze Weizenmehl mit 10-prozentiger Kochsalzlösung, so gibt es an letztere ungefähr 0,6 % Proteïne ab, welche bei der Dialyse in Form winziger Sphäroide niedergeschlagen werden, die ihrerseits zum grössten Teile durch Kochsalzlauge rasch wieder aufgelöst werden. Dieses Proteïn hat die charakteristischen Eigenschaften einer grossen Anzahl von Globulinen, die man aus anderen Samen erhalten hat, und ähnelt denselben auch in der Zusammensetzung. Ob sich diese Ähnlichkeit auch noch weiter erstreckt, können wir zur Zeit nicht sagen. Die Autoren hofften daher, eine genügende Menge dieses Proteïns zu erhalten, um quantitative Bestimmungen der verschiedenen Zersetzungsprodukte vornehmen zu können, aber in dieser Beziehung trat ein Misserfolg ein. Angesichts der geringen Menge, in welcher dieses Globulin aus dem Mehle des ganzen Samens erhalten wird, ist es nicht praktisch, grössere Mengen hieraus darzustellen. Die Verfasser benutzten daher frisch bereitetes Keimmehl, aus welchem das Globulin in erheblicher Menge dargestellt werden kann. Unglücklicherweise tritt es bei diesem Auszuge in Verbindung mit Tritikonukleïnsäure auf, während die Präparate aus dem ganzen Samen von dieser Säure nichts enthielten. Die Versuche, das Globulin von der Säure zu trennen, hatten so grosse

Verluste zur Folge, dass die Verfasser darauf verzichten mussten, genügende Mengen davon für die gegenwärtige Untersuchung darzustellen.

Die Proteosen.

Wässerige Auszüge von Weizenmehl enthalten immer eine kleine Menge von Proteïnsubstanz, welche in ihren Eigenschaften mit den Substanzen sehr nahe verwandt ist, die man bei der Einwirkung von Pepsinsalzsäure auf die nativen Proteïne erhält. Es ist wahrscheinlich, dass diese Substanz bis zu einem gewissen Grade, wenn auch nicht ganz, von der Einwirkung der Enzyme des Samens auf die Reserveproteïne des Endosperms, sowie auf die Gewebeproteïne des Keimes herstammt. Da wir keine Mittel besitzen, den Ursprung dieser Proteosen zu bestimmen oder deren Mischung in Produkte von wahrscheinlicher chemischer Individualität zu spalten, so wurde kein Versuch gemacht, um sie behufs weiterer Untersuchung darzustellen.

Gliadin.

Dieses wichtige Proteïn bildete das Objekt der ersten Abhandlung dieser Serie aus dem Jahre 1905 [1]), in welcher die Anschauung zurückgewiesen wurde, dass im Weizensamen mehr wie ein alkohollösliches Proteïn enthalten sei. Es wurde dort auch gezeigt, dass fraktionierte Fällungen des Gliadins aus alkoholischen Lösungen von verschiedenen Konzentrationen ähnliche Mengen von Glutaminsäure liefern. Weizenmehl liefert, ungleich dem Mehle aller anderen Samen, wenn man es mit einer genügenden Menge Wasser vermischt, eine teigige Masse, welche beim Kneten in einem Strom von Wasser an letzteres nahezu alle Stärke und alle in Wasser löslichen Substanzen abgibt und schliesslich eine zusammenhängende und elastische Beschaffenheit erhält. Dies letztere Produkt ist der »Weizenkleber« und besteht aus einer Mischung von zwei Proteïnen, dem Gliadin und dem Glutenin, zusammen mit mehr oder weniger anderen Samenbestandteilen.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde das Gliadin gänzlich aus Kleber dargestellt, weil hierbei die wasserlöslichen Samenbestandteile vollständiger entfernt werden wie nach jeder anderen Darstellungsmethode. Das Weizenmehl wurde in einem Haushaltungsbrodmischer zu einem Teig geknetet und dann unter Wasser in einer speziell konstruierten Knet-

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 517.

maschine behandelt. Nach vielfachem Dekantieren und Erneuern des Wassers erhielt man einen vollständig zusammenhängenden Kleber. Dieser wurde in einem Wasserstrom praktisch stärkefrei gewaschen und noch im feuchten Zustande zerteilt, indem man ihn durch eine Apothekerpresse trieb. Der zerteilte Kleber wurde dann mit Alkohol von solcher Stärke ausgezogen, dass mit dem an den Kleber gebundenen Wasser ein Lösungsmittel von 60—70 Volumprozenten entstand. Die Auszüge wurden durch dicke Filzfilter von Papierpulpe vollständig klar filtriert und die wasserklare Flüssigkeit, frei von jeder Opaleszens oder Trübung, auf dem Wasserbade zu einem geringen Volumen eingedampft. Der so erhaltene dicke Sirup wurde abgekühlt und dann unter anhaltendem und raschem Umrühren in ein grosses Volumen von destilliertem Eiswasser, das etwas Kochsalz enthielt, geschüttet. Das Gliadin wurde so in Strähnen gefällt, die sich beim Umrühren zu einer plastischen Masse vereinigten. Dies Gliadin wurde zunächst mit starkem Alkohol so lange umgerührt, bis alles in Lösung gegangen war, indem das an das gefällte Gliadin gebundene Wasser genügte, um den Alkohol auf den geeigneten Grad zu verdünnen. Die entstandene Lösung wurde zu einem dicken Sirup eingedampft, wobei von Zeit zu Zeit absoluter Alkohol hinzugesetzt wurde, um das Gliadin in Lösung zu halten, da dieses während der Eindampfung immer wässriger wurde. Der dicke Sirup wurde dann in sehr feinem Strahle in ein grosses Volumen absoluten Alkohols unter raschem und anhaltendem Umrühren gegossen. Auf solche Art wurde eine poröse Proteïnmasse erhalten, die sofort zu kleinen Stückchen reduziert und mit frischem absolutem Alkohol digeriert wurde. Nach scharfer Entwässerung wurde das Gliadin mit Äther digeriert, teilweise über Schwefelsäure getrocknet, zu einem groben Pulver zermahlen und nun gänzlich über Schwefelsäure ausgetrocknet.

So dargestellt bildet das Gliadin eine schneeweisse, zerreibliche Masse, die leicht in ein Pulver verwandelt werden kann. Trocknet man es durch langsame Verdampfung seiner Lösung in verdünntem Alkohol, so bildet es vollständig klare, durchsichtige Blätter, die reiner tierischer Gelatine sehr ähnlich sehen. Infolge dieser Eigenschaft war das Gliadin lange als Pflanzengelatine bekannt.

In kaltem Wasser ist das Gliadin in geringem Mafse löslich, zumal wenn sehr wenig Säure zugegen ist. Es ist höchst wahrscheinlich, dass diese Löslichkeit von der Bildung löslicher Gliadinsalze herrührt und

dass die offenbar geringe Löslichkeit der in obiger Manier dargestellten Präparate durch die Existenz solcher Salze im Samen oder von deren Bildung während des Auszuges bedingt ist.

Gliadin ist unlöslich in absolutem Alkohol und, so weit bekannt, in allen wasserfreien organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Eisessigs. In wässrigem Alkohol ist es löslich, wobei der Grad der Löslichkeit mit dem Gehalte an Wasser zunimmt, bis dieser 30—40 % ausmacht, und dann abnimmt.

Die Elementaranalyse des Gliadins ist aus folgender Tabelle ersichtlich, welche die Durchschnitte der Ausbeuten von verschiedenen fraktionierten Präparaten enthält.

Prozentuale Zusammensetzung des Gliadins.

	Gliadin (Weizen). Mittel von 25 Analysen.	Gliadin (Roggen). Mittel von 13 Analysen.
Kohlenstoff . .	52,72	52,75
Wasserstoff . .	6,86	6,84
Stickstoff . .	17,66	17,72
Schwefel . . .	1,14	1.21
Sauerstoff . .	21,62	21,48

Glutenin.

Glutenin wurde aus dem Rückstande des Weizenklebers dargestellt, nachdem das Gliadin mit Alkohol ausgezogen war. Der Rückstand wurde bei Zimmertemperatur getrocknet und dann zu einem Pulver vermahlen, das zuerst mit absolutem Alkohol und dann mit Äther so lange ausgezogen wurde, als eines der beiden Lösungsmittel noch etwas davon herausbrachte. Der Alkohol wurde dann bei Zimmertemperatur weggedunstet und das zurückbleibende Pulver mit eben so viel 0,2-prozentiger Kalilauge behandelt, als gerade nötig war, um es in Lösung zu bringen. Die hierdurch entstehende trübe Lösung wurde vollständig klar filtriert und mit sehr verdünnter Salzsäure neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde mit 70-prozentigem Alkohol so lange ausgezogen, als noch Gliadin hierdurch entfernt wurde, dann mit absolutem Alkohol gänzlich entwässert und über Schwefelsäure getrocknet.

Prozentuale Zusammensetzung des Glutenins.

Kohlenstoff	52,34
Wasserstoff	6,83
Stickstoff	17,49
Schwefel	1,08
Sauerstoff	22,26

Obwohl die Lösung, aus welcher das Glutenin gefällt wurde, vollständig klar filtriert war, enthält das Produkt doch viel weniger Stickstoff und mehr Kohlenstoff.

Die Übereinstimmung in der Zusammensetzung zwischen dem Glutenin und Gliadin ist sehr nahe und hat viele frühere Forscher verleitet, anzunehmen, dass beide den gleichen Ursprung hätten oder von einander abstammten. Dass dies nicht der Fall ist, bewiesen Kossel und Kutscher, welche unter den Zersetzungsprodukten des Glutenins Lysin fanden, unter denen des Gliadins aber keines. Diese Verschiedenheit wird durch die Ergebnisse der gegenwärtigen Untersuchung noch schärfer betont werden, welche erhebliche Unterschiede in der Menge der verschiedenen Zersetzungsprodukte aufweist.

Eine neue Modifikation der Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann.

Von

G. Fingerling (Referent) und **A. Grombach.**

(Mitteilung aus der Königl. Württ. landw. Versuchsstation Hohenheim.)

Bekanntlich resorbiert der tierische Organismus von den beiden Kalksalzen, Di- und Trikalzium-phosphat, am ausgiebigsten das erstere, während nach den Untersuchungen Köhler's das tertiäre Salz besonders in Form von Knochenmehl viel schlechter verwertet wird. Diesen Verhältnissen hat der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen Rechnung getragen, indem er die Forderung aufstellte, dass als Futterkalk nur gefällter phosphorsaurer Kalk zu bezeichnen ist, in welchem — im

Gegensatz zu gedämpftem, rohem oder entleimtem Knochenmehl — die Hauptmenge der Phosphorsäure als Dikalziumphosphat enthalten ist. Auf seiner Hauptversammlung zu Kassel 1903 nahm dann der genannte Verband folgenden Beschluss in zweiter Lesung an: »Unter Knochenfuttermehl oder Futterknochenmehl versteht nach der Entwicklung, welche der Handel und Verbrauch dieser Futterbeigabe genommen hat, der kaufende Landwirt nur den gefällten phosphorsauren Kalk, der zum grössten Teil aus Dikalziumphosphat besteht, nicht aber eine der Formen des Knochenmehls (rohes, gedämpftes, entleimtes, kalziniertes Knochenmehl), wie es zu Düngungszwecken in den Handel und zum Verbrauch gelangt.«

Nachdem die Untersuchungen B. Schulze's erwiesen hatten, dass die schwach alkalische Petermann'sche Lösung, die früher zur Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten gedient hatte, das geeignetste Reagens zur Unterscheidung der Präzipitate von den Knochenmehlen darstellte, wurde die Behandlung aller Futterkalke mit Petermann'scher Lösung empfohlen und dieser Beschluss auf der zwanzigsten Versammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen in Breslau mit der kleinen Änderung angenommen, dass die Fällung der Phosphorsäure nach der allgemein gültigen Zitratmethode stattfinden sollte. Die Ausführung der Bestimmung gestaltete sich demgemäfs wie folgt:

»1 *g* Präzipitat wird nach Zerreiben in einer Reibschale mit 100 *cc* Petermann'scher Lösung in einen 200 *cc*-Kolben gespült, 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln stehen gelassen, dann bei 40° C. eine Stunde im Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 *cc* = 0,5 *g* mit 20 *cc* konzentrierter Salpetersäure 10 Minuten gekocht und sodann die Phosphorsäure gefällt.«

Es wird wohl von Jedem, der sich mit der technischen Ausführung dieser Methode befasst hat, die eine Bestimmung der Vorschrift als Übelstand empfunden worden sein, nämlich das 15-stündige Stehenlassen »unter Umschütteln«. Es liegt auf der Hand, dass eine Einhaltung der Zeit nur möglich ist, wenn man die Nacht zu Hilfe nimmt, wobei naturgemäfs ein öfteres Umschütteln nicht wohl auszuführen ist. Das blosse Stehenlassen während der Nacht ohne Umschütteln kann aber, wie wir nachweisen konnten, zu falschen Ergebnissen führen, weil ein

Teil des Dikalziumphosphats sich der Auflösung durch die Zitratlösung entzieht.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, unternahm daher der eine von uns schon im Sommer 1906 auf Anregung von Professor Morgen eingehende Vorversuche, die anstrebten, das 15-stündige Stehenlassen durch $^1/_2$- bis 1-stündiges Schütteln in der Rotiermaschine zu ersetzen. Die Resultate, die bei diesen Vorversuchen erzielt wurden, liessen erkennen, dass der eingeschlagene Weg gangbar war.[1]) Es wurden bei fast allen Proben nennenswerte Differenzen zwischen der alten Methode und der von uns befolgten Modifikation nicht festgestellt, so dass eine systematische Untersuchung in diesem Sommer zur Ausführung kam. Bei diesen Versuchen wurde ferner das sehr lästige und zeitraubende Verreiben der Substanz dadurch mit Erfolg umgangen, dass 1 *g* Präzipitat mit 5 *cc* Alkohol zwecks Erzielung einer feineren Verteilung benetzt wurde.

Um die neue Methode durch eine systematische Untersuchung zu erproben, stellten wir uns nun aus reinem Di- und Trikalziumphosphat Futterkalke von verschiedenem Gehalte her und untersuchten diese sowohl nach dem alten Verfahren wie nach der von uns ausgearbeiteten Modifikation. Es kamen auf diese Weise zur Untersuchung:

1. Das Trikalziumphosphat.
2. Das Dikalziumphosphat.
3. Eine Mischung, bestehend aus 90 Teilen Dikalziumphosphat und 10 Teilen Trikalziumphosphat.
4. Eine Mischung, bestehend aus 50 Teilen Dikalziumphosphat und 50 Teilen Trikalziumphosphat.
5. Eine Mischung, bestehend aus 40 Teilen Dikalziumphosphat und 60 Teilen Trikalziumphosphat.
6. Eine Mischung, bestehend aus 10 Teilen Dikalziumphosphat und 90 Teilen Trikalziumphosphat.

Ferner dehnten wir unsere Untersuchungen auf ein entleimtes Knochenmehl und auf mehrere uns zur Untersuchung eingesandte Futterkalkproben aus. Die hierbei erzielten Werte veranschaulicht folgende Tabelle:

[1]) Bei Abfassung dieses Berichtes ersehen wir aus dem soeben erschienenen Jahresbericht der Kontrollstation Halle, dass auch dort einige Bestimmungen nach der oben angeführten Modifikation ausgeführt wurden, doch stimmten die Ergebnisse erst nach 2-stündigem Schütteln mit den nach der alten Methode erhaltenen Werten überein.

Bezeichnung der Proben	Neues Verfahren in Prozenten P_2O_5		Altes Verfahren in Prozenten P_2O_5		Nach neuem Verfahren (+) od. (—) als nach alt. Verfahren Prozente
	Einzelbestimmungen	Mittel	Einzelbestimmungen	Mittel	
Trikalziumphosphat	0.64		0,51	0,51	+ 0,15
„	0,96	0.66	0,51		
„	0,51				
„	0,51				
Dikalziumphosphat	37,94	38,0	37.62		
„	38,06		37.84	37,76	+ 0,24
„			37,84		
Mischung aus					
90 % Dikalziumphosphat . .	33.78		33.78	33,91	— 0,04
und 10 % Trikalziumphosphat	33,78		34,04		
„	33,84	33,87			
„	33.91				
„	33,91				
„	33,97				
Mischung aus					
50 % Dikalziumphosphat . .	19,96		19,96		
und 50 % Trikalziumphosphat	20,03	20,03	20,09	20,03	± 0
„	20,03		20,03		
„	20,09				
Mischung aus					
40 % Dikalziumphosphat . .	16,19		16,12		
und 60 % Trikalziumphosphat	16,25	16,27	16,12	16,12	+ 0,15
	16,38				
Mischung aus					
10 % Dikalziumphosphat . .	4,67		4,48		
und 90 % Trikalziumphosphat	4,35	4,56	4,35	4,42	+ 0,14
„	4,48				
„	4,73				
Entleimtes Knochenmehl . . .	0,52	0,52	0,38	0,42	+ 0,10
„ „ . . .	0,52		0,45		
Futterkalk J.-No. 56	36,98		36.85		
„ „	37.05	37,11	36,92	36,95	+ 0,16
„ „	37,17		36,98		
„ „	37,23		37,05		

Bezeichnung der Proben	Neues Verfahren in Prozenten P_2O_5		Altes Verfahren in Prozenten P_2O_5		Nach neuem Verfahren (+) od. (—) als nach alt. Verfahren Prozente
	Einzelbestimmungen	Mittel	Einzelbestimmungen	Mittel	
Futterkalk J.-No. 58	37,30	37.43	37,23	37,26	+ 0.17
„ „	37,55		37,30		
Futterkalk J.-No. 57	1.41	1,40	1,40	1.35	+ 0.05
„ „	1,39		1,30		
Futterkalk J.-No. 121	16,31	16.25	16,18	16,25	± 0
„ „	16,18		16,31		
Futterkalk J.-No. 148	38.64	38,67	38,64	38,52	+ 0.15
„ „	38,70		38,39		

Wie aus diesen Zahlen zu erschen ist, stimmen die erhaltenen Zahlen untereinander gut überein, und es weisen auch die berechneten Mittel unter sich eine befriedigende Übereinstimmung auf, so dass man wohl in dieser kleinen Modifikation, die das Verfahren der Bestimmung der Phosphorsäure in Futterkalken nach Petermann sehr vereinfacht, eine genügend sichere Bestimmungsart finden dürfte, wenigstens für solche Futterkalke, bei denen der Feinheitsgrad ein normaler ist, und bei denen störende Einflüsse durch grössere Mengen von Eisen- und Aluminiumphosphaten nicht vorhanden sind.

Die Vorschrift für die Ausführung der Bestimmung nach unserer Modifikation des Petermann'schen Verfahrens ist folgende:

1 *g* Substanz wird in einen 200 *cc*-Kolben gebracht, mit 5 *cc* Alkohol und 100 *cc* Petermann'scher Lösung versetzt und $^1/_2$ Stunde lang im Rotierapparat geschüttelt. Nach dem Schütteln wird noch eine Stunde lang unter Umschütteln bei 40° digeriert. nach dem Abkühlen mit Wasser auf 200 *cc* aufgefüllt und filtriert. 100 *cc* des Filtrats werden mit 20 *cc* konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis zur Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Ammoniak neutralisiert und mit 50 *cc* Hallenser Lösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 30 *cc* Magnesiamixtur tropfenweise versetzt, eine halbe Stunde geschüttelt und die Phosphorsäure in der üblichen Weise bestimmt [1]).

[1]) Ob das Petermann'sche Verfahren zur richtigen Bewertung speziell der Futterkalke noch weiter modifiziert werden muss, wie dies Kellner auf der Dresdener Verbandsversammlung andeutete, werden die vom Futtermittelausschuss in Aussicht genommenen Untersuchungen zeigen. Unsere Versuche, die lediglich eine Abkürzung des Petermann'schen Verfahrens für Futterkalke bezweckten, wurden ausgeführt. bevor die Kellner'schen Gesichtspunkte bekannt waren.

Zum Arsenik-Nachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates.

Von

Heinrich Struve.

Die Mitteilung von C. Mai und H. Hurt[1]) »Die Wasserstoffentwickelung beim Arseniknachweis nach Marsh« veranlasst mich, einige Erfahrungen, die ich im Verlauf meiner Tätigkeit als Experte für gerichtliche Chemie in dem Kaukasus zu sammeln Gelegenheit hatte, zusammenzustellen und der Öffentlichkeit zu übergeben, zumal da ich zum Nachweis von Arsenik beständig den Marsh'schen Apparat gebrauche.

Beschickt wird der Marsh'sche Apparat mit verdünnter Schwefelsäure (9 : 1) und mit kleinen Stücken von Zinkblech. Seit mehr als 40 Jahren benutze ich das im Handel vorkommende Zinkblech, das vorher durch spezielle Versuche auf einen Gehalt an Arsenik geprüft worden war. Nur in einzelnen sehr seltenen Fällen konnte ich im gewöhnlichen Zinkblech des Handels Spuren von Arsenik nachweisen, von Schwefel zeigte es sich frei, während sich konstant Spuren von Phosphor nachweisen liessen, die sich bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure als Phosphorwasserstoffgas entwickelten und beim Durchleiten durch eine Lösung von essigsaurem Silberoxyd als Phosphorsilber ausschieden. Zugleich mit diesem Phosphorwasserstoffgas entwickelten sich auch Spuren von Kohlenwasserstoffgas, die auch in der Silberlösung einen schwarzen Niederschlag hervorriefen.

Ist durch eine Reihe von kontrollierenden Versuchen die Abwesenheit von Arsen in einer Zinkplatte konstatiert, so wird die ganze Platte in einzelne Teile und diese je nach Bedarf in noch kleinere Stücke von ungefähr 0,5 *cm* im Quadrat zerschnitten, die in einem Glase mit Stöpsel aufgehoben werden.

Zu den Versuchen mit Hilfe des Marsh'schen Apparates wird eine zweihalsige Woulfe'sche Flasche (Inhalt 250 *cc*) benutzt, mit 15—20 *g* der Zinkblechstücke und schliesslich mit 20 *cc* Schwefelsäure beschickt. Zusätze zur Beschleunigung der Wasserstoffgas-Entwickelung, wie zum Beispiel eine Lösung von Kupfervitriol, werden nicht benutzt, denn bei etwas Geduld erhält man nach einigen Augenblicken einen hinreichend starken Strom von Wasserstoffgas. Höchstens in der Winterzeit, wenn die Temperatur des Laboratoriums wie die der Lösungen bis auf

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 321 (1905).

+ 10° C. heruntersinkt, wird die Entwickelungsflasche in eine Schale mit warmen Wasser gestellt.

Mai und Hurt benutzten zu ihren Versuchen 10 *g* eines absolut reinen Zinks, etwa 20 *cc* Schwefelsäure (1 : 4) und 6—10 Tropfen eines einprozentigen Aktivierungsmittels, vorzüglich eine Lösung von Kupfersulfat. Ein derartiger Versuch wurde auch von mir ausgeführt, und zwar des Vergleiches wegen gleichzeitig mit zwei anderen, die ich hier zusammenstelle.

Versuche **a**, **b** und **c**: zu jedem Versuch wurden 10 *g* Zinkblech und 20 *cc* Schwefelsäure (1 : 4) benutzt, während bei dem Versuch **b** 10 Tropfen einer Kupfervitriollösung und bei dem Versuch **c** 0,002 *g* Kupferspäne hinzugefügt wurden.

Im Versuch **b** trat augenblicklich eine überaus starke Wasserstoffentwickelung ein, die bei Prüfungen auf Arsenik meinen Erfahrungen nach viel zu stark ist, zumal wenn es gilt, Spuren von Arsenik zu erkennen.

Im Versuch **c** trat die Gas-Entwickelung etwas langsamer ein, doch dann auch zu stark, während die Gas-Entwickelung im Versuch **a** erst nach einiger Zeit sich einstellte, doch schliesslich auch hier zu stark.

Nach 15 Minuten beständiger Einwirkung der Schwefelsäure wurden die 3 Versuche unterbrochen, und zwar durch starke Verdünnung der Säure mit kaltem Wasser. Bei der Einwirkung der Säure auf die Zinkstücke schied sich ein leichtes, schwarzes Pulver ab, das in der Folge durch ein einfaches Schütteln und Schlämmen mit reinem Wasser von den Zinkstücken abgespült werden konnte. Dieses Pulver wurde gesammelt, ausgewaschen und betrug nach dem Trocknen bei 100°

im Versuch **a** : 0.012 *g*
« « **b** : 0,006 «
« « **c** : 0,006 «

Die rückständigen Zinkstücke wurden ebenfalls getrennt. Die Oberfläche der Zinkstücke aus dem Versuch **b** war gleichmäfsig schwarz angelaufen, während die Zinkstücke aus den Versuchen **a** und **c** nur an einzelnen Stellen schwarze Flecken zeigten, die noch von anhaftendem Pulver herstammten. Dem Gewichte nach betrug das rückständige Zink

im Versuch **a** : 9,22 *g*, somit Verlust 0,72 *g*
« « **b** : 8,40 « « « 1,60 «
« « **c** : 8,20 « « « 1,50 «

Aus diesen Zahlenangaben folgt, dass sich die auflösende Kraft einer Schwefelsäure auf das metallische Zink durch den Zusatz von Kupfervitriollösung oder von metallischem Kupfer verdoppelt.

In den meisten Fällen ist ein Zeitraum von 10 Minuten durchaus hinreichend zur Ausführung eines gerichtlich-chemischen Endversuchs zum Nachweis von Arsenik mit Hilfe des Marsh'schen Apparats, wo es gilt auf einen Arsenikspiegel hin einen bestimmten Ausspruch zu tun.

Zur Vervollständigung des Vorschlags, gewalztes Zinkblech im Marsh'schen Apparat zu verwenden, war es von Interesse, eine vollständige Analyse des Zinkblechs des Handels geben zu können. Zwei verschiedene Sorten von Zinkblech des Handels wurden untersucht und folgende Resultate gefunden:

	Platte I		II
Zink . .	98,04		98,88
Kadmium	0,79		0,09
Blei . .	0,97		0,89
Schwefel .	0,02	0,14	
Kohle .	0,18		
Phosphor .	Spuren		
	100,00		100,00

Zu diesen analytischen Resultaten ist noch hinzuzufügen, dass nach der Behandlung des Zinks mit Schwefelsäure (1 : 4) bei Zimmertemperatur ein schwarzer Rückstand, der in der Säure unlöslich ist, zurückbleibt, welcher bei der Platte I 1,197 % und bei der Platte II 1,430 % betrug. Dieser Rückstand lässt sich mit Wasser auswaschen und in einem Schälchen sammeln. Die Farbe des Niederschlages ist eine grau-schwarze. Beim Glühen derartiger Niederschläge trat in einzelnen Fällen ein vollständiges Erglühen des Rückstandes ein, der nach dem Erkalten eine mehr oder weniger starke bräunliche Farbe, infolge der Oxydation des im Niederschlage enthaltenen Schwefelbleis, zeigte. Derartige Rückstände wurden mit Salpetersäure behandelt, eingedampft und schliesslich mit Wasser ausgezogen. Aus dem farblosen Filtrat wurde das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt. Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron gemischt und geschmolzen, später mit Wasser behandelt. Es blieben Spuren eines Rückstandes, die sich in Salpetersäure vollständig auflösten. Dieses hebe ich hervor, da sich bei gleicher Prüfung anderer Proben

von Zinkblech nach dem Schmelzen und Auslaugen minimale Rückstände von rotbrauner Farbe zeigten, die an die von Ch. L. Parsons und M. A. Stewart [1]) beschriebenen Rückstände erinnerten.

Tiflis 1907.

Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn.

Von

Adolf Jolles.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium
von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.)

Seit einigen Jahren habe ich dem Auftreten und dem Nachweis von Pentosen im Harn meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und bereits an anderer Stelle darauf hingewiesen [2]), dass ich unter etwa 3000 verschiedenen normalen und pathologischen Harnproben, die ich im Laufe von zwei Jahren zu untersuchen Gelegenheit hatte, in vier Fällen Pentosurie mit Sicherheit zu konstatieren vermochte. Die in dieser Richtung gewonnenen Erfahrungen haben mich in der Überzeugung bestärkt, dass die Pentosurie als eine charakteristische Stoffwechselanomalie anzusehen ist. Charakteristisch insofern, als die betreffenden Pentosuriker unabhängig von der Ernährung konstant quantitativ bestimmbare Mengen von Pentosen mit dem Harn ausscheiden. Diese Pentosurie ist wesentlich zu unterscheiden von der sogenannten »physiologischen Pentosurie«, bei der nach reichlichem Genuss pentosehaltiger Nahrungsmittel zuweilen vorübergehend Spuren von Pentosen im Harn auftreten, genau so, wie bei manchen Individuen nach reichlichem Genuss von Weintrauben oder Kirschen minimale Quantitäten von Lävulose nachweisbar sind.

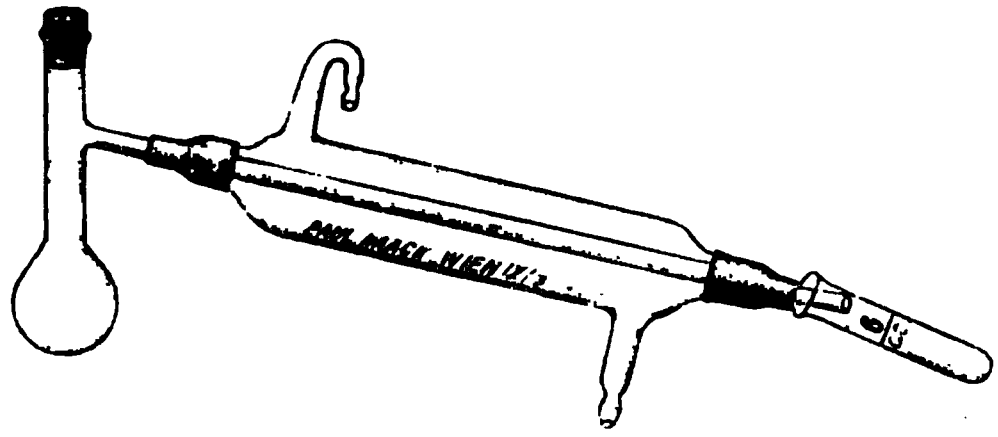
Bezüglich des qualitativen Nachweises der Pentosen im Harn habe ich zwei neue Methoden in Vorschlag gebracht. [3]) Wird eine kleine Probe der in üblicher Weise gewonnenen Phenylhydrazin-Verbindung in einem Reagensglase mit zirka 4 *cc* Vanillin-Salzsäure (1 *g* Vanillin in 100 *cc* 10-prozentiger Salzsäure) versetzt und umgeschüttelt, dann entsteht schon in der Kälte eine intensive Rotfärbung. Diese Reaktion dürfte auf der leichteren Zersetzlichheit des Pentosazons be-

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 259 (1905).
[2]) Zentralblatt f. innere Medizin 1905, No. 43.
[3]) Zentralblatt f. innere Medizin 1905, No. 43.

ruhen, indem die Rotfärbung mit Vanillin und Salzsäure auf eine Aldehydkondensation schliessen lässt. Die zweite Methode zum einwandfreien Nachweis der Pentosen im Harn habe ich neuerdings in folgender Ausführung empfohlen [1]):

15 *cc* Harn werden in einem Reagensglase mit 1 *g* salzsaurem Phenylhydrazin und 2 *g* Natriumazetat versetzt, umgeschüttelt und im kochenden Wasserbade eine Stunde belassen. Hierauf wird das Reagensglas 2 Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen, wobei es sich empfiehlt, das Wasser mehrmals zu wechseln. Nunmehr wird der Niederschlag über Asbest in einem kleinen Trichterchen in bekannter Weise filtriert, und dann mit etwa 3—4 *cc* kaltem Wasser gewaschen. Den Asbest samt Niederschlag bringt man in ein Destillierkölbchen von etwa 50 *cc* Inhalt, und zwar am besten in ein solches, welches bei der fraktionierten Destillation Verwendung findet, und dessen am Halse angeschmolzenes Abflussrohr etwa 27—30 *cm* lang ist, wie solche leicht zu beschaffen sind (siehe Figur 42.) Da an den Wandungen des

Fig. 42.



Trichters geringe Mengen des feuchten Niederschlages haften bleiben, empfiehlt es sich, den Trichter in den Hals des Kölbchens einzustellen und mit den erforderlichen 20 *cc* destillierten Wassers und 5 *cc* konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,19 abzuspülen. Nunmehr wird das Kölbchen mit einem passenden Gummistopfen oder eingeschliffenen Glasstopfen dicht verschlossen und unter Kühlung zirka 5—6 *cc* in ein Reagensglas destilliert. Die Kühlung erfolgt zweckmäfsig in der Weise, dass man das Abflussrohr des Kölbchens mit einem passenden Glasrohr umgibt, durch welches Kühlwasser zirkulieren kann, man kann aber auch die Kühlung des Abflussrohres mit nassem

[1]) Biochemische Zeitschrift 2, 243.

Filtrierpapier erreichen, welches öfters gewechselt wird. Vom Destillate wird etwa die Hälfte, also zirka $2^1/_2$ bis 3 *cc*, entnommen und mit zirka 6 *cc* Bial'schem Reagens[1]) gekocht, wobei bei einem Pentosegehalt von 0,05 % eine so deutliche Grünfärbung resultiert, dass ein Zweifel über den positiven Ausfall der Probe vollkommen ausgeschlossen erscheint. Der Vorzug dieser Methode zum Nachweis der Pentosen im Harn besteht darin, dass sie nur für Pentosen charakteristisch ist, indem Glykuronsäure in den Quantitäten, wie solche für Harne in Frage kommen, sowie Hexosen einen negativen Ausfall der Probe bedingen.

Was nun die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn betrifft, so sind nach meinen Versuchen die üblichen Reduktionsmethoden mit zu grossen Fehlerquellen behaftet. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass bei der Pentosurie relativ geringe Mengen von Pentosen mit dem Harn zur Ausscheidung gelangen, wodurch die Resultate durch die bekannten reduzierenden Harnsubstanzen (Harnsäure, Kreatinin, Harnfarbstoffe etc.) wesentlich beeinflusst werden. Überdies treten nicht selten Pentosen auch im Harn von Diabetikern auf, wodurch eine einigermafsen verlässliche quantitative Bestimmung der Pentosen erheblich erschwert wird. Es erschien mir daher viel naheliegender und einwandfreier, die Furfuroldestillation und quantitative Bestimmung des Furfurols zur quantitativen Bestimmung im Harn heranzuziehen. Die Wägung des Furfurols als Furfurolphlorogluzid, welche Tollens und seine Schüler ausgearbeitet haben, verlangt bekanntlich die Berücksichtigung von Korrekturen für die Löslichkeit des Kondensationsproduktes, auch ist das Trocknen und Wägen des Niederschlages etwas umständlich. Ich habe es daher vorgezogen, die von mir in dieser Zeitschrift[2]) veröffentlichte titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen, welche bei reiner Arabinose und Xylose sehr befriedigende Resultate liefert, für die Zwecke der Bestimmung der Pentosen im Harn auszuarbeiten, und gestatte mir hierüber zu berichten.

Meine erste Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, ob und in welcher Menge im normalen Harne Substanzen auftreten, welche bei der Destillation mit Salzsäure Körper vom Aldehydcharakter liefern,

[1]) 1 *g* Orzin wird in 500 *cc* konzentrierter Salzsäure gelöst; hierzu werden 20 bis 30 Tropfen einer 10-prozentigen Eisenchloridlösung zugesetzt.

[2]) **45**, 196.

beziehungsweise in Substanzen übergehen, welche Bisulfit addieren. Eine Reihe von Versuchen haben ergeben, dass die Menge dieser Substanzen im Normal-Harn so gering ist, dass sie einen praktisch bedeutsamen Gehalt an Pentosen, das heisst von 0,1 % aufwärts mit Sicherheit erkennen lässt. In pathologischen Harnen kommen allerdings Substanzen vor, wie Azeton, Azetessigsäure, flüchtige Aldehyde etc., die ebenfalls Bisulfit addieren. Diese Substanzen lassen sich aber durch Kochen des Harnes mit verdünnter Essigsäure leicht entfernen. Von sonstigen störenden Substanzen ist in erster Linie die Glykuronsäure zu nennen, die aber in normalen Fällen, wie die erwähnten Versuche ergeben haben, keinen nennenswerten Einfluss hat. In pathologischen Fällen, namentlich in Fieberharnen, ist der Gehalt bekanntlich etwas grösser, allein auch dann resultieren nicht solche Zahlen, die einen Pentosegehalt von 0,1 % vortäuschen könnten, so dass auch da noch die Methode verwendbar bleibt.

Beschreibung der Methode.

100 *cc* Harn werden in einem Rundkolben (I) von zirka $1^1/_2$ Liter Inhalt mit zirka 150 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 versetzt. In einen zweiten Rundkolben (II) von derselben Grösse bringt man zirka 900 *cc* destilliertes Wasser. Der Kolben II wird nun zum Sieden erhitzt, und die Dämpfe werden durch ein Glasrohr bis zum Boden des Kolbens I geleitet; durch die zweite Bohrung des Gummistopfens von I führt ein gebogenes Glasrohr zu einem absteigenden Liebig'schen Kühler. Als Vorlage dienen vorteilhaft geeichte Messkolben. Die Destillation erfolgt in gleicher Weise, wie ich sie in dieser Zeitschrift [1]) bereits beschrieben habe. Das Destillat wird bei 15 ° C. auf 1 Liter, beziehungsweise, falls grössere Flüssigkeitsmengen resultieren sollten, auf 2, $2^1/_2$ oder 3 Liter aufgefüllt. Die gemessenen Mengen (100 *cc*) des Destillates werden unter Kühlung im Becherglase mit 20-prozentiger Natronlauge und Methylorange als Indikator neutralisiert, zirka 2 Tropfen überschüssige Lauge hinzugefügt, hierauf mit $^n/_2$-Salzsäure bis zur eintretenden Rotfärbung titriert. Nach einigen Minuten tritt Umschlag in Gelb ein; es werden abermals 2 Tropfen $^n/_2$-Salzsäure hinzugefügt und einige Minuten stehen gelassen, es tritt wieder Umschlag in Gelb ein.

[1]) l. c.

Dieser Vorgang wiederholt sich einigemal, bis die Färbung bestehen bleibt.

Versuche.

Ich habe zunächst etwa 60 normale und pathologische Harne, die sich bei der qualitativen Prüfung als frei von Pentosen erwiesen, obigem Destillations-Verfahren unterworfen, um festzustellen, ob und in welcher Menge Substanzen übergehen, welche Bisulfit addieren. In diesen Fällen genügten als Vorlagen Messkolben von 500 *cc*, 750 *cc* und 1000 *cc*; es wurde der zehnte Teil des Destillates zur Titration verwendet und das Resultat auf die Gesammtmenge umgerechnet Das Destillat wurde mit 10 *cc* Bisulfit versetzt und nach zirka zweistündiger Einwirkung zurücktitriert.

In Berücksichtigung des Umstandes. dass von pentosefreien Harnen nur minimale Mengen von Substanzen übergehen, welche Bisulfit addieren, habe ich stets 250 *cc* Harn entnommen, diese Menge zunächst auf dem Wasserbade auf zirka 125 bis 150 *cc* eingedampft und dann der beschriebenen Destillation unterworfen.

Beispiel: 250 *cc* Harn.
Menge des Destillates: 750 *cc*.
Titer der Lösungen: 1 *cc* Jodlösung = 10,2754 *mg* Jod, also
1 *cc* = 0,0809 *cc* Normallösung;
10 *cc* der Bisulfitlösung verbrauchten 19,32 *cc* der Jodlösung.

75 *cc* des Destillates, mit 10 *cc* Bisulfitlösung versetzt, verbrauchten 18,88 *cc* Jodlösung. Das absorbierte Bisulfit entspricht demnach = 19,32 — 18,88 = 0,44 *cc* Jodlösung = 0,0356 *cc* Normal-Jodlösung und auf die ganze Menge von 750 *cc* Destillat berechnet, 0,356 *cc* Normal-Jodlösung.

Da 1 Molekül Pentose 1 Molekül Furfurol liefert, und dieses 1 Molekül Bisulfit somit 2 Atomen Jod entspricht, so entspricht $^1/_{100}$ Molekül Pentose 2 *cc* Normal-Jodlösung, beziehungsweise 75 *mg* Pentose 1 *cc* Normal-Jodlösung.

0,356 *cc* Normal-Jodlösung entsprechen also 26,7 *mg* Pentose, das heisst, diese Menge Pentose ist in den angewendeten 250 *cc* Harn enthalten, im Liter also 0,1068 *g* Pentose, das heisst 0,01 $^0/_0$.

Ich lasse einige Resultate nachstehend tabellarisch folgen.

Laufende No.	Angewendete Harnmenge cc	Menge des Destillates cc	Normal-Jodlösung, berechnet auf das Gesamt-Destillat cc	Pentose in Prozenten	Bemerkungen
1	250	1000	0.60	0 018	
2	250	750	0,666	0,0199	Der Harn enthält 5,3 % Dextrose.
3	250	500	0,54	0,016	
4	250	500	0,666	0.020	
5	250	500	0,70	0,021	Der Harn enthält 0.36 % Albumin.
6	250	750	0,333	0,0099	Der Harn enthält 3.8 % Dextrose, ferner Azeton und Azetessigsäure.
7	250	750	0,80	0,024	
8	250	750	1.066	0,032	Fieberharn, reich an gepaarten Glykuronsäuren.
9	250	500	0,866	0.026	
10	250	500	0.933	0,028	Harn eines Morphinisten, reich an Indoxyl, Phenol und gepaarten Glykuronsäuren.

Aus den Resultaten, die ich bei etwa 60 verschiedenen normalen und pathologischen Harnproben erhalten habe, geht die eine Tatsache mit Sicherheit hervor, dass der Gehalt an Pentosen, selbst bei Anwesenheit von Hexosen und Eiweisskörpern, jedenfalls unter 0,05 % liegt. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass die hier gefundenen Zahlen nicht oder nur zum geringen Teile von einem Pentosengehalte des Harnes herstammen, sondern sich durch einen geringen Gehalt an gepaarten Glykuronsäuren erklären lassen. Welcher Art diese Bisulfit bindenden Bestandteile sind, muss vorläufig unentschieden bleiben. Für den Zweck der vorliegenden Arbeit genügt der Nachweis, dass ihre Menge selbst in pathologischen Harnen sehr gering ist und durch vorheriges Kochen des Harnes mit verdünnter Essigsäure noch weiter vermindert werden kann.

Um die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Pentosen im Harn darzutun, wurden zu Normal-Harnen gewogene Mengen von Pentosen — und zwar Arabinose — hinzugefügt und nunmehr nach meiner Methode bestimmt, welchen Wert die Pentosebestimmung ergab.

Beispiel: Zu 100 *cc* eines Harnes, bei dem die Bestimmung, berechnet auf Pentose, 0,244 *g* im Liter ergeben hatte, die demnach 0,0244 *g* Pentose enthielten, wurden 0,5033 kristallisierte Arabinose und 150 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 hinzugefügt. Der zweite Kolben enthielt 900 *cc* destilliertes Wasser. Die Destillation wurde in der in dieser Zeitschrift [1]) beschriebenen Weise so lange durchgeführt, bis eine Probe des Destillates mit Bial'schem Reagens negativ ausfiel. Dauer der Destillation zirka 7 Stunden. Das Destillat wurde auf 3 Liter aufgefüllt. Die angewendete Jodlösung war genau $^1/_{20}$ normal.

10 *cc* Bisulfit entsprachen 24,56 *cc* Jodlösung. 100 *cc* des neutralisierten Destillates, mit 10 *cc* Bisulfit versetzt, erforderten nach zweistündigem Stehen 19,83 *cc* Jodlösung, somit wurden verbraucht 4,73 *cc* Jodlösung = 0,2365 *cc* Normal-Jodlösung; berechnet auf die Menge von 3 Litern wären dies somit 7,095 *cc* Normal-Jodlösung = 0,5321 *g* Pentose.

Werden hiervon die ursprünglich vorhandenen 0,0244 *g* abgezogen, so resultieren 0,5077 *g* Arabinose. Zugesetzt wurden 0,5033 *g*, somit ein Fehler von 0,8 %.

Ich lasse weitere Resultate tabellarisch folgen.

Laufende No.	Bisulfit addierende Substanzen, ausgedrückt in *g* Pentose in der verwendeten Harnmenge *g*	Zugesetzte Pentose zu je 100 *cc* Harn *g*	Gefunden Gesamt-Pentose *g*	Gefunden Pentose nach Abzug des ursprünglichen Gehaltes *g*	Bemerkungen
1	0.020	0.1028	0,1192	0,0992	
2	0.016	0,2000	0.2017	0,1857	
3	0,018	0,3018	0,3027	0,2847	
4	0,021	0,4025	0,4165	0.3955	Der Harn enthält 0.36 % Albumin.
5	0,020	0,5032	0.5090	0,4890	Der Harn enthält 5,3 % Dextrose.
6	0,024	0,7250	0,7308	0.7068	Der Harn enthält 0.5 % Lävulose.
7	0,013	0.9582	0,9549	0,9419	Der Harn enthält 0,5 % Laktose.
8	0,026	0.9676	0.9642	0,9382	

Aus obigen Resultaten geht hervor, dass die Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen im Harn für die Zwecke der Praxis

[1]) l. c.

hinreichende Genauigkeit besitzt. Allerdings ist die Methode langwierig und setzt in ihrer Ausführung eine gewisse analytische Fertigkeit voraus. Sie hat aber den Vorzug, dass sie unabhängig von den reduzierenden Harnsubstanzen ist und auch bei Gegenwart anderer Zuckerarten (Dextrose, Lävulose und Laktose) den Pentosegehalt des Harnes mit genügender Sicherheit quantitativ zu bestimmen gestattet. In einschlägigen Fällen dürfte daher die Methode gute Dienste leisten

Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen.

Von

F. Epstein und R. Doht.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen, insbesondere jener, die Nitro-, Azo- oder Nitrosogruppen enthalten, entstehen bei der Oxydation im Verbrennungsrohre Stickoxyde, die nach den Angaben aller modernen Lehrbücher durch eine blanke Kupferspirale zerlegt werden sollen. Die Anwendung dieser reduzierten Kupferspirale hat aber fühlbare Mängel. Vor jeder Verbrennung muss die Spirale neu reduziert und getrocknet werden, und oft genug kommt es vor, dass sie sich vorzeitig oxydiert, noch bevor die Substanz vollständig verbrannt ist, und dass sie dann selbstverständlich auch ihre Wirksamkeit einbüsst. Um diesen Mängeln abzuhelfen, wurde schon im Jahre 1868 von Stein und Calberla[1]) der Vorschlag gemacht, metallisches Silber zur Zerlegung der Stickoxyde zu verwenden Diese Methode scheint aber in Vergessenheit geraten zu sein Um ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden eine Anzahl Verbrennungen durchgeführt, bei denen an Stelle der üblichen Kupferspirale eine Silberspirale von zirka 10 *cm* Länge verwendet wurde, die ein für allemal im Rohr blieb.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **107**, 232; diese Zeitschrift **8**, 83.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Verbrannte Substanz	Gefunden % C.	Berechnet % C.
p-Nitranilin	51,74 51,96	51,91
Dinitrobenzol	42,61 42,84	42,85
Chlorazetmetanitranilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ . .	44,63	44,74
Di-m-nitro-diphenyl-α-γ-diazipiperazin $C_{16}H_{12}O_4N_4$	53,58	53,60
* Di-p-nitro-diphenyl-α-γ-diazipiperazin $C_{16}H_{12}O_6N_4$	53,59	53,60
m-Nitranilid der Glykolsäure $C_8H_8O_4N_2$.	49,08	48,98

Bei Pikrinsäure ergaben sich bei gleicher Versuchsanordnung zu hohe Resultate, im Kaliapparate liessen sich nach der Verbrennung Stickoxyde mit Diphenylamin nachweisen, das kondensierte Wasser im Chlorkalziumrohr zeigte saure Reaktion. Die reduzierende Spirale war nicht hoch genug erhitzt worden, um die grössere Menge von Stickoxyden zu zerlegen. Es wurden deshalb, um das Silber stärker erhitzen zu können, an der Stelle, wo sich die Silberspirale befand, die Eisen einlagen des Ofens entfernt und das Rohr nur mit einem Drahtnetz umwickelt. Bei dieser Anordnung wurde folgendes richtige Resultat erzielt:

	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure . .	31,27 % C	31,44 % C

Die Kalilauge des Absorptionsapparates gab nach der Verbrennung keine Reaktion mit Diphenylamin, das im Chlorkalziumrohr kondensierte Wasser reagierte neutral.

Durch die angeführten Versuchsresultate ist die Anwendbarkeit des Silbers an Stelle des Kupfers zur Zerlegung der Stickoxyde bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen wohl zur Genüge bewiesen. Dabei hat die Silberspirale, abgesehen von ihrer bequemeren Handhabung und Zuverlässigkeit, noch den Vorteil, gleichzeitig Halogene zurückzuhalten. Sie wird in das Verbrennungsrohr so eingebracht, dass sie in dem dem Kaliapparate zugekehrten Teile des Ofens gleich hinter dem

*) Die Beschreibung dieser von E. Deutsch dargestellten Körper ist veröffentlicht im Journal für prakt. Chemie.

Kupferoxyd liegt. In den meisten Fällen genügt es dann, diesen Teil des Ofens, ohne weitere Vorkehrungen, wie gewöhnlich zu erhitzen. Nur bei sehr hoch nitrierten Substanzen ist ein stärkeres Glühen des Silbers notwendig, das, wie oben angegeben, am bequemsten durch Herausnehmen der Eisenkerne an dieser Stelle des Ofens und Schützen des Rohres durch Umwickeln mit einem Drahtnetz bewirkt wird. Falls viel Halogen vorhanden ist, empfiehlt es sich, gleich hinter das Schiffchen eine Silberspirale von 1—2 *cm* Länge zu geben, damit die vordere Silberspirale durch Bildung von Halogensilber nicht an Wirksamkeit einbüsst.

Die Bestimmung des Kohlenoxydes in atmosphärischer Luft.

Von

J. Livingston R. Morgan und **John E. Mc Whorter.**[1])

(Mitteilung aus dem Havemeyer-Laboratorium der Columbia-Universität. New-York U. S. A.)

Alle brauchbaren Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd gründen sich auf die Reaktion:

$$J_2O_5 + 5\,CO = 5\,CO_2 + 2\,J,$$

welche zuerst von Ditte[2]) beobachtet wurde und welche nach Kinnicutt und Sanford[3]) nur bei Temperaturen von 150° C. und darüber quantitativ verläuft, obgleich Gautier[4]) sie schon bei 60—70° C. für vollständig hält. Bei allen auf diese Reaktion gegründeten Methoden wird die zu untersuchende Luft zunächst durch U-röhren geleitet, welche Ätzkali, und solche, welche Schwefelsäure enthalten, um alle anderen auf Jodpentoxyd einwirkenden Gase zu entfernen, und dann durch eine das Jodpentoxyd enthaltende, in einem Öl- oder Glyzerinbade auf die geeignete Temperatur erwärmte U-röhre. Nur in der späteren Behandlung der bei dieser Reaktion erhaltenen Produkte (Jod und Kohlendioxyd) unterscheiden sich die verschiedenen Methoden von einander. Gautier entfernte das Jod aus dem das Jodpentoxydrohr verlassenden Gasstrom durch Überleiten über erhitztes Kupfer, liess das Kohlendioxyd durch Natronlauge absorbieren, machte es dann später mit Schwefelsäure

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von der Redaktion.
[2]) Bull. soc. chim. **13**, 318, (1870).
[3]) Journal of the Americ. chemical society **22**, 14, (1900)
[4]) Comptes rendus **128**, 487, (1899).

frei und brachte es in einem graduierten, vorher mit einer Sprengelpumpe evakuierten Rohr zur Messung; eine Methode, welche für den praktischen Chemiker kaum empfehlenswert sein dürfte. Nicloux[1]) bestimmte die Menge des frei gemachten Jodes durch Ermittelung der Farbenintensität seiner Lösung in Chloroform. Kinnicutt und Sanford[2]) endlich liessen das Jod von einer Jodkaliumlösung absorbieren und titrierten es dann mit $^1/_{1000}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, waren aber nicht im Stande durch eine der anderen Methoden genaue Bestimmungen zu erhalten. Auch Toth[3]) benutzte diese Methode zur Bestimmung des Kohlenoxydes im Tabaksrauch, und zwar mit sehr gutem Erfolg, obgleich das Jodpentoxyd nur auf 60—70° C. erhitzt wurde.

Bei der Untersuchung der Luft in Tunnels, in welchen hoher Druck herrschte, auf Kohlenoxyd hatten wir Gelegenheit, die verschiedenen Methoden zu studieren, und kamen nach Überwindung anfänglicher erheblicher Schwierigkeiten mit der Methode von Kinnicutt und Sanford gut zum Ziele. Die Schwierigkeit, mit der wir zu kämpfen hatten, war die stets auftretende, freiwillige Zersetzung des Jodpentoxydes, selbst unter 100° C., wenn es sich in einem mit Glasstopfen verschlossenen U-rohr befand, dessen Glasschliffe mit Lanolin eingeschmiert waren. Die Ursache dieser Zersetzung, welche bei allen zur Untersuchung verwendeten Proben beobachtet wurde, waren, wie wir schliesslich fanden, die Spuren Lanolin, welche in das Rohr eingesaugt wurden, und zwar zusammen mit dem heissen Glyzerin aus dem Bade, durch welches der obere Teil des Rohres erwärmt wurde, um die letzten Teile des Jods auszutreiben. Dies lässt sich natürlich dadurch vermeiden, dass man das U-rohr, nachdem man es mit Jodpentoxyd beschickt hat, mittels der Gebläselampe zuschmilzt. Alle tierischen Fette wirken, wie der Versuch zeigt, bei 150° oder schon bei niedrigeren Temperaturen heftig auf Jodpentoxyd ein. Befremdlicher Weise ist in keiner der oben angeführten Abhandlungen auf diese Tatsache und auf die erforderliche Vorsichtsmafsregel aufmerksam gemacht, denn naturgemäfs wird man Röhren mit Glasstopfen wählen, da Gummi- und Korkstopfen ausgeschlossen sind, und doch verursacht die geringste in das Rohr eintretende Spur des Schmiermittels, dass zu hohe Resultate erhalten werden.

---

[1]) Comptes rendus **126**, 746, (1898).
[2]) a. a. O.
[3]) Chemiker-Zeitung 1907, S. 98.

Obgleich unsere nach dieser Methede ausgeführten Bestimmungen (sämtlich, wegen der rascheren Ausführung, bei 150°) durchweg befriedigende Resultate lieferten, gingen wir schliesslich doch zu einer Modifikation derselben über, welche manche Vorteile bietet, denn sie ist etwas einfacher und ermöglicht es einem, ohne grosse Mühe mit derselben Gasprobe Kontrollbestimmungen nach zwei verschiedenen Methoden auszuführen, wodurch die Möglichkeit von Irrtümern ausgeschlossen wird.

Das aus dem Jodpentoxydrohr austretende, jodfreie Gas lässt man durch ein langes ($24 \times 2.5\ cm$) Reagensglas strömen, welches $50\ cc$ einer Baryumhydroxydlösung enthält, wie sie zur Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft nach Hesse's Methode benutzt wird, und findet die Menge des absorbierten Kohlendioxyds durch Titration mit der für diesen Zweck gewöhnlich angewandten Oxalsäurelösung, welche im Liter $1{,}1265\ g$ kristallisierter Oxalsäure enthält; als Indikator dient Phenolphtaleïn.

Bestimmungen gemessener und ungemessener Mengen reinen mit Luft gemischten Kohlenoxydes zeigen (wie man aus der umstehend folgenden Tabelle ersieht), dass man durch Titration einerseits des frei gemachten, in Jodkaliumlösung gelösten Jodes, andererseits des von der Baryumhydroxydlösung aufgenommenen Kohlendioxydes sehr befriedigend übereinstimmende Resultate erhält. Hieraus geht hervor, dass nur die Schwierigkeit, das Volum des Kohlendioxydes nach Gautier's Methode zu messen, und nicht das Prinzip, auf welchem die Methode beruht, die Ursache waren, dass Kinnicutt und Sanford durch Bestimmung des frei gemachten Kohlendioxydes unbefriedigende Resultate für das Kohlenoxyd erhielten.

Ein Kubikzentimeter Kohlenoxyd, gemessen bei 0° und $760\ mm$ Druck, macht $0.00227\ g$ Jod frei und liefert $1\ cc$ Kohlendioxyd, also eine Menge, welche gerade ausreicht, um so viel Baryumhydroxyd der Lösung in Karbonat zu verwandeln, als $5\ cc$ der oben erwähnten Oxalsäurelösung entspricht.

Ein Vorteil dieser modifizierten Methode tritt hervor, wenn man sowohl Kohlendioxyd als auch Kohlenoxyd in der Luft zu bestimmen hat. Man braucht dann einfach nur ein enges, $25\ cc$ der Baryumhydroxydlösnng enthaltendes Proberöhrchen vor den mit Ätzkali und Schwefelsäure beschickten Röhren einzuschalten. Man findet dann unter Benutzung derselben Reagenzien die Menge des freien Kohlendioxydes durch Titration der Baryumhydroxydlösung im ersten, die des freien

Kohlenoxydes durch Titration der Baryumhydroxydlösung im letzten Rohre, alles in einer Operation.

Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse für Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd angewandt %	Kohlenoxyd gefunden: durch Titration des frei gemachten Jodes %	Kohlenoxyd gefunden: durch Titration des gebildeten Kohlendioxydes %
0,0803	0,0810	0,0850
0,0838	0,0859	0,0820
Unbekannte Menge	0,0454	0,0480
" "	0,0465	0,0460
" "	0,0618	0.0613

Die Ergebnisse unserer Arbeit lassen sich zusammenfassen, wie folgt:

1. Bei der Bestimmung des Kohlenoxydes durch Überleiten über erhitztes Jodpentoxyd müssen die Enden des das Jodpentoxyd enthaltenden U-rohres nach der Füllung zugeschmolzen werden, denn organische Substanz, wie sie von dem bei Glasstopfen angewandten Schmiermittel in das Rohr gelangen kann, verursacht ebenfalls eine Zersetzung des Jodpentoxydes, wodurch zu hohe Resultate erhalten werden.

2. Wir schlagen eine Modifikation der Methode zur Bestimmung des Kohlenoxydes vor, bei welcher, nachdem das frei gemachte Jod durch eine Jodkaliumlösung weggenommen ist, das gebildete Kohlendioxyd mittels Baryumhydroxydlösung absorbiert und durch Titration mit Oxalsäure bestimmt wird. Zur Kontrolle kann man in derselben Probe das Kohlenoxyd dadurch bestimmen, dass man das frei gemachte und von der Jodkaliumlösung aufgenommene Jod mit $^1/_{1000}$-Normal-Thiosulfatlösung titriert.

3. Wenn man vor das mit Jodpentoxyd beschickte Rohr ein zweites, Baryumhydroxydlösung enthaltendes einschaltet, kann man in einer Operation sowohl das freie Kohlendioxyd als auch das durch Einwirkung des freien Kohlenoxydes auf Jodpentoxyd gebildete durch zwei Titrierungen mit demselben Reagens bestimmen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten ist, wie Seth E. Moody[1]) mitteilt, eine vollständige, wenn die von ihm ermittelten Versuchsbedingungen eingehalten werden. Wegen der langen Zeitdauer, die das Verfahren zu seiner Ausführung beansprucht, kann es wie Moody selbst schreibt, als analytische Methode zur Bestimmung von Ammoniak, sowie des Säure-Ions von Ammoniumsalzen, nicht in Frage kommen. Dagegen ist beim Arbeiten nach Moody's kürzlich veröffentlichter Methode[2]) zur quantitativen Bestimmung von Aluminium, Eisen, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel und Zinn auf die Hydrolyse der Ammoniumsalze Rücksicht zu nehmen.

Zur Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen empfiehlt Seth E. Moody[3]) seine eben erwähnte jodometrische Methode[4]).

Beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Kaliumjodid und Kaliumjodat tritt bei einer Reihe von Metallsulfaten vollständige hydrolytische Spaltung ein; hierbei wird eine der vorhandenen Schwefelsäure entsprechende Jodmenge frei gemacht, die in einer Lösung von Kaliumjodid aufgefangen und durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt werden kann.

Auch das Aluminiumsulfat erleidet bei hinreichend langem Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch völlige Hydrolyse[5]); das so ausgefällte Aluminiumhydroxyd lässt sich besonders gut filtrieren und ist zur gewichtsanalytischen Bestimmung sehr geeignet[6]); die bei der Hydrolyse ent-

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **52**, 281.
[2]) Ebenda **51**, 121; diese Zeitschrift **46**, 247.
[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **52**, 286.
[4]) Ebenda **51**, 121; diese Zeitschrift **46**, 247.
[5]) American Journal of Science (Sill.) **20**, 181; diese Zeitschrift **46**, 247.
[6]) Stock, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 548.

stehende freie Säure wird jodometrisch bestimmt. Die so erzielten Werte gestatten die Berechnung des freien, das heisst basischen Aluminiums oder der freien Säure.

Bei käuflichem Aluminiumsulfat, sowie bei Handelsalaunen, müssen solche als Verunreinigungen vorhandenen fremden Sulfate berücksichtigt werden, die ebenfalls der Hydrolyse unterliegen. In Betracht kommen hier Ferrosulfat, Ferrisulfat, Zinksulfat und Ammoniumsulfat. Kalium- und Natriumsulfat, die auch vorhanden sein können, reagieren mit dem Jodid-Jodatgemisch nicht.

Zur Analyse von Handelsalaunen werden 15 *g* des fein gepulverten Materials in Wasser gelöst. Durch Filtration wird die klare Lösung von dem »unlöslichen Anteil« getrennt, der bei 100° C. getrocknet und dann gewogen wird. Je 25 *cc* der auf 1 Liter verdünnten Lösung dienen zu den einzelnen Bestimmungen.

Durch Titration mit Kaliumpermanganat erhält man die Menge des vorhandenen Eisenoxyduls, durch Titration nach vorangegangener Reduktion das Gesamteisen als Oxydul, somit aus der Differenz beider Bestimmungen das dem Eisenoxyd entsprechende Eisenoxydul. Zur Bestimmung des Zinks verdünnt man 25 *cc* der Lösung auf das doppelte Volumen, fügt 3 *g* Natriumazetat und 1 *cc* Essigsäure zu und elektrolysiert unter Anwendung einer rotierenden Kathode bei einem Strom von 2 Ampère $^1/_2$ Stunde lang. Der gewogene Zinkniederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert. Die so ermittelte Eisenmenge wird von dem Zink in Abzug gebracht. Das Ammoniak wird nach den üblichen Methoden bestimmt, wenn seine Anwesenheit qualitativ nachgewiesen wurde.

Die jodometrische Bestimmung selbst zeigt keine wesentlichen Abänderungen von den früher [1]) mitgeteilten Bedingungen, nur werden 10 *cc* einer Lösung von 1 *g* Kaliumjodid und 0,3 *g* Kaliumjodat vorgeschrieben; weiter muss bei Ammoniak enthaltenden Substanzen die Vorlage mit Kaliumjodid auch etwas freie Schwefelsäure enthalten, um das entweichende Ammoniak zu binden. Vorteilhaft ist es ferner, die Basen in einem besonderen Versuch zu bestimmen, der in einem Becherglas ausgeführt wird; der Niederschlag lässt sich dann leichter entfernen.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass das frei gemachte Jod den vorhandenen Basen und der Schwefelsäure in folgenden Verhältnissen entspricht:

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 121; diese Zeitschrift **46**, 247.

$$Al_2O_3 = 6\ J$$
$$Fe_2O_3 = 6\ J$$
$$FeO = 2\ J$$
$$5\,ZnO = 8\ J$$
$$NH_3 = \quad J$$
$$H_2SO_4 = 2\ J$$

Ferner ist zu beachten, dass der bei der Hydrolyse entstehende Niederschlag ausser Aluminium auch das vorhandene Eisen und Zink enthält. Zieht man von dem Gesamtjod, das bei der Destillation erhalten und bestimmt wird, die Mengen Jod ab, die dem Aluminiumoxyd, dem Eisenoxydul und -oxyd, dem Zinkoxyd und Ammoniak entsprechen, so erhält man eine Zahl, die »Joddifferenz«, die, falls sie positiv ist, der Menge der vorhandenen freien Säure entspricht; ist sie negativ, so berechnet sich aus ihr der Gehalt an basischem Aluminium, »freier Tonerde«.

In seiner Arbeit teilt Moody die Analysen mehrerer Alaunsorten mit, die er nach der beschriebenen Methode ausgeführt hat; er gibt auch die Faktoren an, die sich aus dem Jodverhältnis der einzelnen Oxyde ergeben und die eine Berechnung wesentlich vereinfachen.

Über das Verhalten einiger Stoffe bei tiefen Temperaturen liegen Angaben von A. Heiduschka[1]) vor. Zumeist sind es Farbstoffe, die der Temperatur der flüssigen Luft ausgesetzt wurden. Versuche, die N. N. Ljubavin[2]) bei —20° an kolloidalen Lösungen angestellt hatte, führten auch bei —186° zu dem gleichen Ergebnis. So koaguliert Hühnereiweiss auch bei tiefen Temperaturen nicht; Milch scheidet beim Gefrieren und Wiederauftauen keinen Niederschlag aus.

Die Filtration von Kolloiden hat H. Bechhold zum Gegenstand eingehender Studien gemacht. Den vorläufigen Mitteilungen[3]) lässt er jetzt die Veröffentlichung seiner »Kolloidstudien mit der Fil-

[1]) Archiv d. Pharm. **244**, 569.

[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. **21**, **1**, 397; Zeitschrift f. Chem. u. Industrie d. Kolloide **2**, 53.

[3]) 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Stuttgart **1906**; Chemiker-Zeitung **30**, 921; Eigenbericht des Vortragenden; diese Zeitschrift **46**, 589.

XIV. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Hamburg 1907; Chemiker-Zeitung **31**, 541; Eigenbericht des Vortragenden; diese Zeitschrift **46**, 590.

trationsmethode [1]) « folgen. Die fesselnde Arbeit bietet eine Fülle interessanter Einzelheiten.

Zur Herstellung geeigneter Gallertfilter bedient sich Bechhold des in Figur 43 wiedergegebenen Apparates [2]). Ein rechteckiger Glaskasten T wird durch einen doppelt tubulierten, gut aufgeschliffenen

Fig. 43.

Deckel D verschlossen. Im Innern befindet sich eine Querstange S, an der eine ganze Anzahl runder Filterscheiben F zur Imprägnierung aufgehängt sind. Durch Tubus I führen zwei Röhren, deren eine die Verbindung mit der Luftpumpe L herstellt, während die andere viermal rechtwinklig gebogen ist und als Manometer V dient. Durch den zweiten

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **60**, 257.

[2]) Sämtliche hier beschriebenen neuen Apparate liefern die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf", Berlin N., Chausseestr. 8.

Tubus geht ein Hahntrichter Tr, dessen Rohr bis auf den Boden des Gefässes reicht. Sobald die Luft aus dem Apparat entfernt ist, lässt man durch den Trichter so lange Gallertflüssigkeit eintreten, bis die Filter davon bedeckt sind, schliesst den Trichterhahn und öffnet den Hahn, durch den vorher die Luft abgesaugt wurde. Nachdem so die Gallerte unter Atmosphärendruck in die Filter gepresst ist, nimmt man die Stange mitsamt den Filtern heraus, lässt sie abtropfen und gelatiniert sie durch rasches Eintauchen in eine geeignete Flüssigkeit. Bei Eisessig-kollodiumfiltern genügt Wasser; arbeitet man mit Gelatinefiltern, so muss der ganze Imprägnierkasten in einem Bad mit warmem Wasser stehen. Die an der Luft gelatinierten, noch feuchten Filter werden in eine kalte, 2—4-prozentige Formaldehydlösung getaucht und bleiben einige Tage im Eisschrank stehen. Sämtliche Filter werden mehrere Tage in fliessendem Wasser gewaschen und auch unter Wasser aufgehoben. Um Schimmelbildung zu vermeiden, setzt man dem Wasser etwas Chloroform zu. Starkes, rauhes Filtrierpapier ist die beste Gerüstsubstanz für die Gallertfilter.

Der Filtrierapparat (Figur 44) erhielt erst nach mannigfachen Versuchen seine jetzige Form und Gestalt; er ist aus Rotguss gefertigt

Fig. 44.

und stark vernickelt. In einem zylindrischen Gefäss H sitzt der eigentliche Trichter Tr, dessen Ausbuchtungen die runde flache Filterscheibe Fi nach unten pressen. Das Reissen des Filters wird durch ein rundes Nickeldrahtnetz N verhindert, auf dem die Filterscheibe ruht; die beiden Gummiringe GG dichten genügend ab. Das Nickeldrahtnetz wird durch

eine mit grossen Löchern durchsetzte Platte P gestützt, die auf den unteren Ausbuchtungen des Gefässes H aufliegt. Der oben konisch abgedrehte Trichter wird durch den Deckel D mit Konusverschluss und Gummidichtung abgeschlossen. Ein Andrehen des Schraubenverschlusses *Schr* bewirkt völlige Schliessung des Deckels und des Filterverschlusses. Ein kleiner, mit Schraubengewinde versehener Ansatz im Deckel führt zur Druckpumpe.

Für Drucke bis zu 10 Atmosphären Überdruck leistet der Apparat gute Dienste. Für höhere Drucke benutzt Bechhold eine etwas abgeänderte Modifikation. An Stelle des einfachen Schraubenverschlusses tritt der Flanschenverschluss.

Bei der Filtration kolloidaler Lösungen setzt sich häufig das Kolloid als Gallerte auf dem Filter ab und bildet ein neues, zweites Filter, das die Filtration ausserordentlich erschwert. In solchen Fällen bedient man sich mit Vorteil eines Filtrierapparates mit eingebautem Rührer. In einer durch den Deckel führenden Stopfbüchse sitzt der Rührer, der durch einen Elektromotor getrieben wird. Durch einen seitlichen Ansatz im Deckel wird die erforderliche Druckluft zugeführt. Die Anwendung des Rührers gestattet ein bedeutend rascheres Arbeiten, als es sonst möglich ist.

Mit der Konzentration der Gallerte nimmt die Porenweite der Filter regelmäfsig ab. Die aus einer Herstellung stammenden Filter sind untereinander sehr gleichmäfsig, während Filter verschiedener Herstellung oft ganz verschieden sind, auch dann, wenn die Versuchsbedingungen bei der Anfertigung die gleichen waren. Um die einzelnen Filter miteinander vergleichen zu können, benutzt Bechhold eine Standardflüssigkeit, an der die Durchlässigkeit der Filter gemessen wird. Eine 1-prozentige Hämoglobinlösung (Hämoglobin in lamellis Merck) erfüllt am besten diesen Zweck, wenn sie auch keineswegs allen Wünschen entspricht.

Über die allgemeinen Ergebnisse der von Bechhold nach der Filtrationsmethode ausgeführten Arbeiten habe ich schon vor kurzem berichtet[1]). Eine eingehendere Besprechung der einzelnen hochinteressanten Versuche ist an dieser Stelle nicht möglich; ich muss in dieser Hinsicht auf das Original verweisen und mich mit der Wiedergabe der wichtigsten, von Bechhold selbst zusammengefassten Resultate begnügen.

[1]) Diese Zeitschrift **46**, 589.

1. Gallertfilter besitzen Poren von ungleicher Grösse.

2. Die Teilchen in einer kolloidalen Lösung sind meist ungleich gross.

3. Manche Substanzen (besonders physiologisch wirksame) werden von dem Filtermaterial stark adsorbiert, zum Beispiel Lab, Arachnolysin, Staphylolysin, andere wenig, zum Beispiel Eiweisskörper, Albumosen, Hämoglobin, Antilab, Diphterietoxin.

4. Gelöste Kolloide vermögen andere gelöste Kolloide und Kristalloide zu adsorbieren.

5. Schutzkolloide begünstigen die Filtration anorganischer Kolloide, indem sie die Reibung vermindern.

6. Das »Reihenfolgephänomen«: Eine Mischung von Berlinerblau + Serumalbumin + Oxalsäure passiert teilweise ein Filter, während die Mischung in der Reihenfolge Berlinerblau + Oxalsäure + Serumalbumin nicht passiert.

7. In manchen Fällen lässt sich die Dialyse durch die Gallertfiltration ersetzen (bei Eiweissspaltungsprodukten und ähnlichen), in anderen nicht (Trennung von Berlinerblau und Oxalsäure). Die Gallertfiltration ist hingegen neuer Leistungen fähig, zu denen die Dialyse unverwendbar ist.

8. Die nach der Filtrationsmethode gruppierte Reihenfolge in der Teilchengrösse der untersuchten Kolloide stimmt mit dem überein, was wir durch theoretische Überlegung und Ultramikroskop von ihnen wissen.

9. Die Gallertfilter eignen sich zur Gewinnung steriler und keimarmer Filtrate.

10. Es wurde mit der Filtrationsmethode bewiesen, dass die Wirkungslosigkeit eines ungiftigen Desinfektionsmittels von höchster Wirksamkeit gegen Bouillonkulturen, bei der inneren Antisepsis, darauf zurückzuführen ist, dass das Blutserum das Desinfektionsmittel bindet (keine biologische Begünstigung des Bakterienwachstums).

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Ein Trockenapparat für die Elementaranalyse, den O. Mittelbach[1]) angibt, zeichnet sich durch einen sehr kompendiösen Bau aus. Bei einem Bestande von vier Gaswaschflaschen und zwei U-förmigen Trockenröhren besitzt er nur eine Höhe von zirka 22 *cm*, eine Breite von 12 *cm* und eine Länge von etwa 25 *cm*. Die Waschflaschen stehen paarweise, der längeren Seite des rechteckigen Grundbrettes entlang, einander gegenüber und werden, da sie keinen Fuss besitzen, durch federnde Klemmen auf demselben festgehalten. Der Zwischenraum zwischen diesen Flaschen wird von den beiden U-Röhren eingenommen, welche derartig übereinander angeordnet liegen, dass ihre Schenkel sich sämtlich in einer Vertikalebene befinden. Hierbei ruht der unterste Schenkel auf zwei Brücken, welche von den oben genannten federnden Klemmen gebildet werden. Ferner stellt der obere Schenkel des unteren Rohres die Unterlage für das obere dar. Beide sind mit einem angeschmolzenen Stutzen versehen, welcher das Einfüllen der betreffenden Substanzen bequem gestattet. Schliesslich sind noch auf dem Grundbrett zwei aufrecht stehende, mit einem Ausschnitt versehene Aluminium-Wände nebeneinander angebracht, über welche die Kupferspirale gelegt werden kann, während man das die Substanz enthaltende Schiffchen in das Verbrennungsrohr hineinschiebt. Der gesamte Apparat, welcher von der Firma Gustav Müller, Ilmenau i. Th., fabriziert wird, wiegt etwa 800 *g*.

Einen neuen Aufsatz für Gärkolben verwendet A. Politzer.[2]) Wenn man die aus Gärkolben austretende Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust bestimmen will und sie deshalb durch einen waschflaschenartigen Aufsatz austreten lässt, hat man häufig mit dem Übelstand zu kämpfen, dass die Schwefelsäure bei eintretender Abkühlung in das Gärkölbchen zurücksteigt. Um dies unmöglich zu machen, gestaltet der Verfasser diesen Waschaufsatz so, dass er aus zwei birnförmigen Gefässchen besteht, die miteinander durch eine beiderseits fast auf den

[1]) Chemiker-Zeitung **31**, 551.
[2]) Österr. Chemiker-Zeitung **7**, 81.

Boden ragende, in beide eingeschmolzene Glasröhre verbunden sind. Der Eintritt der Kohlensäure aus dem Gärkolben und der Austritt in die freie Luft geschieht durch je eine Röhre, die nur wenig oder gar nicht ins Innere der Waschvorrichtung ragt.

Ein Gärungs-Saccharometer wird von der Firma Küchler und Söhne[1]), Ilmenau, nach bekanntem Prinzip hergestellt. Der längere, die Sperrflüssigkeit aufnehmende Schenkel des U-Rohres besitzt eine Einteilung, welche einen Zuckergehalt des Harns von 0 bis 1,5 % in $^1/_{20}$ und einen solchen von 1,5 bis 10 % in $^1/_2$ Prozenten angibt. Der kürzere Schenkel endigt in eine oben durch einen Hahn abgeschlossene Kugel, welcher zugleich selbsttätig das Abmessen und Einfüllen von 0,5 *cc* Harn besorgt.

Einen Rührer für enghalsige Gefässe hat O. Mittelbach[2]) konstruiert. Die rotierende Achse des Rührers ist unten in zwei Arme gabelförmig geteilt. Durch deren unteres Ende geht ein beide verbindender, horizontaler Stift. Dieser bildet die Achse eines ungleich langen und ungleich schweren Flügelpaares. Ist der Rührer ausser Betrieb, so stellen sich diese Flügel wegen ihrer verschiedenen Schwere vertikal, so dass der Rührer durch einen engen Hals in den Bauch des Gefässes eingeführt werden kann. Lässt man dann die vertikale Achse des Rührers sich drehen, so wird durch die Zentrifugalkraft das Flügelpaar horizontal gestellt und bewirkt eine kräftige Mischung der Flüssigkeit, in welcher durch die schräge Stellung und ungleiche Länge der Flügel auch vertikale Strömungen hervorgerufen werden. Die Vorrichtung liefert Gustav Müller in Ilmenau.

Einen an Glasapparate anschmelzbaren Hahn für alkalische Flüssigkeiten beschreibt Lassar-Cohn[3]). Der Verfasser versuchte zunächst, den Übelstand, welchen die Verwendung gläserner Hähne bei Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten mit sich bringt, auf folgende Weise zu vermeiden; er setzte statt des gläsernen Hahnkükens ein aus Hartgummi bestehendes in den im Übrigen aus Glas angefertigten Hahn ein. Indessen trat auch bei dieser Konstruktion mit der Zeit »Verklebung« infolge des sich bildenden Wasserglases auf. Sodann wurde in die zur Aufnahme des Kükens bestimmte Öffnung eines gläsernen Hahnes zuerst eine Hülse aus Hartgummi und in diese das Hartgummi-

[1]) Pharmazeutische Zentralhalle **48**. 341.
[2]) Chemiker-Zeitung **31**. 584.
[3]) Chemiker-Zeitung **29**. 901.

Küken eingepasst. Konnte auch jetzt ein »Verkleben« nicht stattfinden, so erwies sich dieser Hahn leider als undicht. Schliesslich ersetzte der Verfasser das Hartgummi bei den genannten Hahnteilen durch Phosphorbronze und erhielt nun einen Hahn, welcher sowohl als widerstandsfähig gegen Alkalien, als auch durchaus dicht schliessend bezeichnet werden konnte. Bei Untersuchungen, bei denen es auf äusserste Genauigkeit ankommt, empfiehlt es sich, statt der Phosphorbronze ein versilbertes Metall, beziehungsweise Silber selbst, zum Beispiel bei Bürettenhähnen, zu nehmen. Der teilweise aus Phosphorbronze hergestellte Hahn ist von R. Müncke, Berlin N.-W., zu beziehen.

Ein Wasserbad mit konstantem Niveau und Vorwärmung[1]) empfiehlt H. Leiser[2]). In das Wasserbad ist von oben eine vertikale Röhre eingeführt, die nahe ihrer unteren Mündung eine seitliche Öffnung hat. Das obere Ende führt zu einem hoch gestellten, grösseren Wasservorratsgefäss und ist mit einem Hahn versehen. Ist aus dem Wasserbade so viel Wasser verdampft, dass die seitliche Öffnung des senkrechten Rohres frei liegt, so dringt Luft in dieses ein und steigt in die Vorratsflasche empor, aus welcher dafür eine entsprechende Wassermenge in das Wasserbad eintritt. Dieser Austausch hört mit dem Momente auf, in welchem das Wasser das erwähnte Loch des Rohres wieder verschliesst. Gleichzeitig mit der Luft treten aber Dampf, respektive heisses Wasser in das Rohr und geben ihre Wärme an dessen Wasser ab, so dass dasselbe auf diese Weise bis auf 70 bis 80 ^{0} C. vorgewärmt werden kann. Der vollständige Apparat des Verfassers besteht aus einem senkrecht aufgestellten Stab, an welchem zwei horizontale Arme befestigt sind. Der untere trägt einen Ring, welcher zur Aufnahme des Wasserbades dient und weiterhin durch zwei Füsse gestützt wird. Auf dem oberen Arme ruht das Vorratsgefäss, welches noch durch einen dritten, schräg aufwärts gerichteten Arm gehalten wird. Eine bessere Ausnutzung der Heizkraft, Unabhängigkeit von der Wasserleitung und selbsttätige Regulierung charakterisieren dieses Wasserbad.

Ein Sterilisator mit konstantem Niveau und Vorwärmung für den Schnellbetrieb rührt ebenfalls von H. Leiser[3]) her. Der Apparat ist für den Kleinbetrieb bestimmt, in welchem oft eine nur vorübergehende, aber sofort eintretende Tätigkeit des Sterilisators notwendig wird. Das

---

[1]) welches man leicht selbst einrichten kann.

[2]) Zeitschrift für angewandte Chemie **20**, 1185.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **20**, 1279

Prinzip, welches hier zum Konstanthalten des Niveaus im Dampfentwicklungsraum verwendet wird, ist das bereits oben beschriebene.

Einen Schutzapparat für Exsikkatoren, welcher das Abgleiten der Deckel von diesen verhüten soll, hat Wilhelm Plahl[1]) hergestellt. Um den Hals, mittels dessen der Knopf des Exsikkatordeckels auf diesem aufsitzt, ist ein Messingband gelegt, dessen beide aufgebogene Enden durch eine Schraube mit einander verbunden sind. In gleichem Abstande von einander sind nun an dieses Band drei weitere aus Messingblech angefertigte Streifen gelötet, welche — flach auf dem Deckel aufliegend — bis zu dessen Peripherie laufen. Hier biegen sie nach unten um und endigen in einer Länge von 2—3 *cm* unterhalb des Randes des Deckels. Damit dieser abgenommen werden kann, ist der ihn überragende Teil des einen Streifens seitlich bewegbar gemacht, so dass er also gegebenen Falls nur nach oben zu drehen ist.

Eine neue Voll- und Messpipette empfiehlt C. Meyer[2]).

Die obere Mündung des Pipettenrohres erweitert sich zu einer Kugel, welche in ein Glasrohr ausläuft und an welche seitlich ebenfalls ein solches angeblasen ist. Den Verschluss der Pipette bildet ein sich in ihrem Innenraum befindender gläserner Hohlstab, dessen unterer Teil in die Auslaufspitze der Pipette eingeschliffen ist, und dessen oberes Ende über deren Mündung herausragt. Über diese beiden letzteren ist nun ein Gummischlauch gezogen, dessen Lumen so gewählt ist, dass der Stab zwar einen Halt hat, aber doch leicht auf und abwärts geschoben werden kann. Ausserdem besitzt der Hohlstab in einer dem 0-Punkt der Pipettenskala entsprechenden Höhe eine Öffnung. Saugt man nun an dem seitlich angesetzten Glasrohr, so füllt sich der Stab und damit die Pipette mit der betreffenden Flüssigkeit, welche sich nach Beendigung des Saugens automatisch auf den 0-Punkt einstellt. Die Pipette ist mit gleicher Sicherheit als Voll- und Messpipette zu verwenden, da das Füllen derselben mit jeder beliebigen Menge Flüssigkeit, beziehungsweise das Ausfliessenlassen, mittels Hebens und Senkens des Hohlstabes leicht zu bewirken ist.

Das Instrument wird von der Firma Reinhard Kirchner und Cie., Ilmenau, vorläufig in Grössen zu 10, 25 und 50 *cc* hergestellt, doch können auf Wunsch auch Pipetten jedes anderen Inhalts geliefert werden.

[1]) Österreichische Chemiker-Zeitung **8**, 203.
[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 227.

Einen Apparat zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten hat J. Weiwers[1]) konstruiert. Der Verfasser vermeidet dabei das Aufsaugen des Sublimats, sowie der Jodlösung, und die damit leicht verbundenen Übelstände und hat weiter dafür Sorge getragen, diese Lösungen vor der Einwirkung des Lichts und den Folgen der Temperaturschwankungen zu schützen. In einem tragbaren, rechteckig gebauten und mit der längeren Seite aufrecht gestellten, mit Tür versehenen Holzkasten ist in passender Höhe ein Brett angebracht, auf welchem die 2 Liter fassende Standflasche für die Jodlösung Platz findet. In dem an deren Boden angebrachten Tubus ist ein Ablaufrohr eingeschliffen, welches zu der im unteren Teil des Schrankes befindlichen, 30 *cc* haltenden Vollpipette, und zwar zu deren Hahn, führt. Dieser besitzt zwei schräge Durchbohrungen, von denen die eine mit dem genannten Ablaufrohr, die andere mit dem Innenraum der Pipette in Verbindung gesetzt werden kann. Bei der einen Stellung des Hahns läuft also die Jodlösung in die Pipette und stellt sich, da letztere mit Überlauf eingerichtet ist, automatisch auf den 0-Punkt ein, während die überschüssige Flüssigkeit in ein neben der Pipette stehendes Gefäss abgeleitet wird. Befindet sich der Hahn in der anderen Stellung, so fliesst die Jodlösung aus der Pipette in den bereit gestellten Kolben, welcher mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist. Sämtliche Glasteile des Apparates sind dunkel gefärbt. Die Vorrichtung wird von der Firma Ehrhardt & Metzger, Darmstadt, hergestellt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber

Die Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat sind bereits in den Arbeiten von C. Meineke[2]), P. Lehnkering[3]), A. Skrabal[4]) und anderen hervorgehoben worden. H. Kinder[5]) hat nun auf weitere Fehlerquellen der Methode hingewiesen und hat namentlich die Titerstellung erörtert, da

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 841.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 322 (1900).
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 325 (1900).
[4]) Diese Zeitschrift **42**, 359 (1903).
[5]) Chemiker-Zeitung **30**, 631.

durch ungeeignetes Titermaterial schon grundlegende Fehler in die Analyse gelangen.

Lehnkering benutzte als Titersubstanz eine Ferroammoniumsulfatlösung und bestimmte deren Gehalt gewichtsanalytisch, auf elektrolytischem Wege, und durch Titration mit einer Permanganatlösung, die auf reinstes Kaliumtetraoxalat eingestellt wurde. Bei diesem Verfahren wird jedoch nicht berücksichtigt, dass die Erzproben in salzsaurer Lösung titriert werden, und dass dementsprechend auch die Titerstellung in salzsaurer Lösung vorgenommen werden muss. Meineke hat eine Lösung von reinem Ferriammoniumsulfat empfohlen, deren Gehalt gewichtsanalytisch durch Fällung mit Ammon bestimmt wird. Diese Bestimmung kann nur richtig sein, wenn die Lösung keine fremden, durch Ammoniak fällbaren Körper enthält. Schlägt man das Eisen aus einer solchen mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung aber elektrolytisch auf zylindrische Kathoden nieder, so zeigt sich fast immer eine Abscheidung von Tonerde, sobald der Elektrolyt alkalisch geworden ist. Nimmt man die elektrolytische Abscheidung des Eisens in Platinschalen vor, so haftet die ausgeschiedene Tonerde fest am Boden, und es kann noch ein weiteres Plus hinzukommen durch Anhaften von Kalziumoxalat, das meistens im Ammoniumoxalat vorhanden ist. Von der gebräuchlichen Anwendung des Eisendrahts zur Titerstellung der Permanganatlösung hat Kinder abgesehen, da der Draht kaum rostfrei zu erhalten ist. Vorzuziehen ist ein Flusseisenstab, von welchem sich immer rostfreie Bohrspäne gewinnen lassen. Der Eisengehalt des Flusseisens kann aus der Differenz ermittelt werden, indem man alle in Betracht kommenden fremden Bestandteile bestimmt und den geringen Kupfergehalt auf eine entsprechende Menge Eisen umrechnet. Um den Karbidgehalt der Eisenspäne unschädlich zu machen, bringt man das abgewogene Normaleisen in einem langhalsigen Kolben mit wenig Wasser und einem Stück Kaliumchlorat (etwa 1 *g*) zusammen und gibt eine abgemessene Menge Salzsäure hinzu. Nach beendeter Reaktion wird das Chlor weggekocht und die Titration nach Reinhardt ausgeführt. Auf diesem Wege konnte der genaue Wirkungswert einer Permanganatlösung und somit auch der wahre Gehalt einer Ferriammoniumsulfatlösung bestimmt werden, während durch Fällung mit Ammoniak und durch elektrolytische Bestimmung des Eisens abweichende und zu hohe Werte erhalten wurden. Kinder empfiehlt daher die Titerstellung auf Eisenbohrspäne, verwirft aber die Verwendung jeder Eisensalzlösung, da es entschieden ratsamer

ist, Titersubstanz und Erzprobe abzuwägen, als das eine Material zu wägen und das andere zu messen. Will man auch die Wägefehler vermeiden, die etwa durch Benutzung verschiedener Gewichte entstehen, so empfiehlt sich die Verwendung eines möglichst reinen Erzpulvers, eines Konzentrates aus schwedischem Magneteisenstein, der durch Salzsäure von Gangart (Apatit) und durch Flusssäure von Quarz befreit und durch Abschlämmen des feinsten Staubes in ein gleichmäfsiges, nicht hygroskopisches Pulver verwandelt wird. Von einem solchen Präparat, dessen Eisengehalt genau bestimmt wird, sind sodann dieselben Mengen einzuwägen, wie von den zu untersuchenden Proben. Nur für gewöhnliche Betriebsanalysen hält es der Verfasser vielleicht für angängig, eine Ferrisulfatlösung zu benutzen und diese auf die Bohrspäne eines untersuchten Eisenstabes einzustellen. Die Lösung ist dann aber mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure oder besser Salzsäure zu versetzen, um die Abscheidung eines basischen Eisensalzes zu verhüten, und es sind ausserdem die infolge von Temperaturschwankungen eintretenden Volumänderungen zu berücksichtigen.

Bei der Gehaltsbestimmung des Eisens in Erzen ist ausser Kupfer und Arsen, die durch Schwefelwasserstoff zu entfernen sind, noch ein etwaiger Titangehalt zu beachten, der aber bei der Reduktion des Eisens mit Zinnchlorür von keinem Einfluss ist. Ebenso wird ein vorkommender Chromgehalt die Titration mit Permanganat kaum stören. Organische Substanzen und Schwefelkies können durch Glühen unschädlich gemacht werden.

Ist ein Aufschliessen des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes notwendig, so geht beim Schmelzen mit Natriumkarbonat im Platintiegel mehr oder weniger Platin in den Aufschluss und erhöht den Eisengehalt, wenn es nicht vorher aus der salzsauren Lösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff entfernt wird. Durch Fällung mit Ammoniak lässt sich keine vollständige Trennung des Platins vom Eisen erreichen. Natriumkaliumkarbonat greift Platin mehr an als Natriumkarbonat, auch übermässig langes Schmelzen erhöht den Platingehalt des Aufschlusses.

Der Verfasser macht weiter darauf aufmerksam, dass bei der Reinhardt'schen Methode die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem überschüssig zugesetzten Zinnchlorür und dem Quecksilberchlorid besonders in verdünnten Lösungen sehr langsam von statten geht. Es wirkt daher nicht, wie vielfach angenommen wird, das Quecksilberchlorür,

sondern das noch vorhandene Zinnchlorür auf das Permanganat ein. Man hat also besonders darauf zu achten, dass die mit Zinnchlorür reduzierte Flüssigkeit nach dem Zusatz von Quecksilberchlorid wenigstens 25 Sekunden in mässiger Bewegung gehalten wird, ehe sie in das mit Mangansulfat versetzte Wasser eingetragen wird.

Es ist noch zu erwähnen, dass es vorteilhafter erscheint, lufttrockne Erzproben einzuwägen und nebenher eine Feuchtigkeitsbestimmung auszuführen, als die bei 100° C. getrocknete Probe auf die Wage zu bringen, da manche Erze sehr hygroskopisch sind.

P. Lehnkering[1]) bemerkt gegenüber der Arbeit von Kinder, dass man auch mit einer Normallösung von Ferroammoniumsulfat in verdünnter Schwefelsäure den Titer nach Reinhardt stellen kann; man braucht nur der abgemessenen Lösung 20 *cc* Salzsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat hinzuzufügen. Der Permanganattiter, nach verschiedenen Methoden mit dem gleichen Urmafs bestimmt, zeigt nur geringe Abweichungen, wenn die Titersubstanz keine Nebenreaktion bewirkt. Eine Ferroammoniumsulfatlösung, in verdünnter Schwefelsäure direkt titriert oder teilweise mit Permanganat oxydiert, dann mit Zink reduziert und titriert, oder unter Zusatz von 20 *cc* Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat nach Reinhardt titriert, ergibt fast den gleichen Permanganatverbrauch, der auch mit dem wahren Titer, der mit Sörensenschem Natriumoxalat ermittelt wird, übereinstimmt. Die Verwendung der von Kinder empfohlenen Bohrspäne von Flusseisen wird von Lehnkering verworfen. Beim Lösen der Späne in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat werden die Kohlenwasserstoffe nicht vollständig oxydiert, es bilden sich gechlorte Kohlenwasserstoffe, die erst durch das Permanganat oxydiert werden und die Differenzen in der Titerstellung herbeiführen. Lehnkering hält es weiter nicht für empfehlenswert, den Gehalt einer Ursubstanz so zu ermitteln, dass man die Summe von sieben verschiedenen Verunreinigungen von 100 abzieht, und bezweifelt ausserdem die völlige Homogenität des Eisenstabes. Ein brauchbares Titermaterial ist dagegen das von Kinder benutzte Magneterz, das auch früher schon von Lehnkering empfohlen wurde. Ein solches Erz darf jedoch nicht in der von Kinder vorgeschlagenen Weise eingestellt werden, es ist vielmehr auf Sörensen'sches Natriumoxalat einzustellen, das auch von der internationalen Analysenkommission

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 723.

als absolut sichere Ursubstanz für die Titerstellung der Permanganatlösung anerkannt wurde.

Die Entfernung des Platins, das durch den Aufschluss des unlöslichen Rückstandes der Erze in die Analyse gelangt, wird auch bei dem Verfahren Lehnkering's durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bewirkt.

Dass bei der Reinhardt'schen Methode Fehler entstehen, wenn zu viel Zinnchlorür zugesetzt wird und die gänzliche Fällung mit Quecksilberchlorid nicht abgewartet wird, ist bekannt und wird wohl allgemein beachtet.

Nach Kinder[1]) ist jedoch das Natriumoxalat ebenso ungeeignet für die Titerstellung einer Permanganatlösung wie das Kaliumtetraoxalat, wenn die Eisentitrationen in salzsaurer Lösung vorgenommen werden. Als Urmaterial kann nur eine Substanz in Frage kommen, die auch in salzsaurer Lösung mit Permanganat titriert wird. Hierzu ist nur metallisches Eisen geeignet, das eventuell durch elektrolytisch gewonnenes reines Eisen zu kontrollieren ist und nicht durch Natriumoxalat. Die von Lehnkering vorgebrachten Bedenken gegen die Verwendung von weichem Eisendraht oder der reineren Bohrspäne sind unberechtigt, ein zu hoher Wirkungswert gegenüber Permanganat kann sich nicht ergeben, wenn die Lösungen mit Kaliumchlorat oxydiert werden. Dass bei der Oxydation gechlorte Kohlenwasserstoffe entstehen, welche die Titration mit Permanganat beeinflussen, hält Kinder nicht für erwiesen.

Lehnkering[2]) hält an seinen Ausführungen fest und bezeichnet Lunge'sche Oxalsäure und Sörensen'sches Salz als absolut sichere Urmafse für die Titerstellung der Permanganatlösung.

Die Anwendung metallischen Eisens als Titersubstanz für Kaliumpermanganat behandelt Kinder[3]) in einer weiteren Arbeit. Es wurden vergleichende Versuche mit Elektrolyteisen nach Treadwell und solchem nach Skrabal ausgeführt und hierbei dieselben Einwagen zuerst in schwefelsaurer Lösung und darauf in salzsaurer Lösung nach Reinhardt titriert. Die in schwefelsaurer Lösung ausgeführten Titrationen stimmten bei beiden Eisensorten gut überein, es ergaben

[1]) Chemiker-Zeitung **30**, 814.
[2]) Chemiker-Zeitung **30**, 814.
[3]) Chemiker-Zeitung **31**, 69.

sich pro Kubikzentimeter Permanganatlösung im Mittel: Eisen nach Treadwell 0,010398 und Eisen nach Skrabal 0,010399 *g* Fe. Diese in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Titerwerte stimmen auch gut überein mit dem mit Hilfe von Natriumoxalat Sörensen festgestellten Wirkungswert, der im Mittel pro Kubikzentimeter 0,010398 *g* Fe ergab. Bei den Titrationen nach Reinhardt wurde dieser Wert nicht erreicht, es ergaben sich bei einem Verbrauche von 9 bis 36 *cc* Permanganatlösung Differenzen von 0,18 bis 0,28 *cc*. Mit der Vergrösserung der Einwage wurden die Differenzen kleiner, was darin seinen Grund hat, dass der durch die Nebenreaktionen bedingte Mehrverbrauch von Chamäleonlösung bei verschiedenen Einwagen fast gleich gross ist. Es ist dann natürlich, dass bei geringeren Einwagen der Titer auch niedriger ausfallen muss als bei grösseren. Im höchsten Falle ergaben die mit beiden Eisensorten nach Reinhardt erhaltenen Titer nur 0,010330, beziehungsweise 0,010332 *g* Fe für 1 *cc*.

Der Verfasser hat dann noch weiter vergleichende Versuche mit Bohrspähnen von weichstem Flusseisen (99,4 % Fe) ausgeführt und hat hierbei eine Permanganatlösung benutzt, die auf reines Natriumoxalat eingestellt pro Kubikzentimeter 0,010431 *g* Fe anzeigte. Dieselben Einwagen der Bohrspäne wurden nacheinander zu drei verschiedenen Titrationen benutzt und zwar: 1. nach Margueritte ohne vorherige Oxydation der Kohlenwasserstoffe; 2. wurde obige mit Permanganat oxydierte Lösung nach 24-stündigem Stehen in der Wärme mit Schwefelwasserstoff reduziert, letzterer durch Einleiten von Kohlensäure unter Erwärmen entfernt und die erkaltete Lösung alsdann zum zweiten Male mit Permanganat titriert; 3. wurde diese oxydierte Lösung auf etwa 25 *cc* eingeengt, mit 25 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht versetzt, mit Zinnchlorür reduziert und weiter nach Reinhardt titriert. Die in einer Tabelle zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, dass es nicht gelingt, die Kohlenwasserstoffe durch Kochen vollständig zu entfernen. Dies ist aber wohl möglich durch vorhergehende Oxydation mit Permanganat, denn der in der zweiten Versuchsreihe festgestellte Titer von 0,010422 *g* Fe auf 1 *cc* stimmt mit dem mittels Natriumoxalats ermittelten gut überein. Man kann also auch mit einem genau untersuchten Handelseisen einen wirklich genauen Titer erhalten. Aus der dritten Versuchsreihe geht hervor, dass der durch die auftretenden Nebenreaktionen bei der Reinhardt'schen Methode bedingte Mehrverbrauch von Permanganat bei geringeren wie auch bei grösseren Ein-

wagen fast gleich gross ist und daher bei ersteren notwendigerweise ein niedrigerer Titer erhalten werden muss, was auch mit den Angaben von Skrabal übereinstimmt. Es ist daher bei der Titration von Eisenerzen nach Reinhardt unbedingt erforderlich, die Einwagen so zu wählen, dass der zu erwartende Eisengehalt möglichst der bei der Titerstellung benutzten Eisenmenge entspricht. Eine weitere Versuchsreihe zeigt, dass es gleichgültig ist, ob die Kohlenwasserstoffe durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung oder aber durch Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung beseitigt werden.

Die Tatsache, dass der Titer bei geringeren Einwagen von Normaleisen ein wesentlich niedriger ist als bei grösseren, gibt zum Teil auch eine Aufklärung darüber, warum die auf Eisen bezogenen Mangantiter so sehr verschiedene Werte zeigen. Legt man den Eisentiter nach Reinhardt der Berechnung des Mangantiters zugrunde, so muss je nach der eingewogenen Menge des metallischen Eisens der Faktor für Mangan mehr oder weniger grösser sein, als wenn Eisen in schwefelsaurer Lösung oder Natriumoxalat zur Feststellung des Titers benutzt wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über die Methylphenylhydrazin-Reaktion der Fruktose berichtet Neuberg[1]). Nach einer älteren Angabe Neuberg's bildet Methylphenylhydrazin mit Ketonen Osazone, mit Aldosen dagegen Hydrazone. Jetzt hat aber Ofner[2]) aus d-Glukose mit Methylphenylhydrazin ein Methylphenylosazon erhalten. Neuberg konstatiert nun, dass diese Osazonbildung der d-Glukose nach Ofner sich unter ganz anderen Bedingungen vollzieht als die, unter denen man sonst die Osazone gewinnt, dass sie nach 4 bis 5 Tagen erst 30 % der Theorie beträgt und dass sie nach 2 Tagen noch nicht nachweisbar ist. Fruktose gibt nach Neuberg mit Methylphenylhydrazin schon nach einigen Stunden 81 % des Osazons, und Glukose gibt unter gleichen Bedingungen 80 %

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 4616.

[2]) Ibid. **37**, 3362 u. 4399; vergl. auch diese Zeitschrift **45**, 534.

Hydrazon, sodass Neuberg's erste Mitteilung zu recht bestehen bleibt, dass nämlich Methylphenylhydrazin ein spezifisches Reagens auf Ketosen ist. Neuberg nimmt an, dass die Osazonbildung aus Glukose nach Ofner auf einer langsamen Umwandlung des Traubenzuckers beruht, wofür die Bedingungen gegeben sind.

Eine neue Methode zum Nachweis von Methylalkohol teilt E. Voisenet[1]) mit. Die Methode beruht auf der vom Verfasser gefundenen Reaktion des Formaldehyds mit nitrithaltiger Salzsäure in Gegenwart von Eiweiss. Wird ein Gemenge von Äthyl- und Methylalkohol mit Chromsäure oxydiert, und destilliert man die Oxydationsprodukte ab, so reagieren Methylal und Methylendiäthylat mit dem Reagens in der für Formaldehyd charakteristischen Violettfärbung. Die aus dem Äthylalkohol stammenden Produkte Azetaldehyd und Äthylal liefern dagegen nur eine Gelbfärbung.

Zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol verfährt man demnach wie folgt. 10 *cc* des Alkoholgemisches werden mit Wasser auf 50 *cc* verdünnt, mit 5 *g* Kaliumbichromat und 30 *cc* 20-gewichtsprozentiger Schwefelsäure versetzt, geschüttelt, bis alles Kaliumchromat gelöst ist, und eine Stunde stehen gelassen. Darauf destilliert man aus einem 125 *cc*-Kolben mit kurzem Halse und einem 30 *cm* langen und 4 *mm* weiten Ansatzrohre, welches auf 20 *cm* Länge von einem Kühler umgeben ist. Das Destillat fängt man in einem 50 *cc*-Messzylinder auf; man destilliert so, dass in einer Stunde 30 *cc* übergehen; diese ersten 30 *cc* werden verworfen. Dann destilliert man weitere 20 *cc* über und benutzt diese Fraktion für die Prüfung. 4 *cc* des Destillates werden in einem Reagensglase mit 1 *cc* Eiweisslösnng und 15 *cc* starker Nitritsäure geschüttelt, bis das Eiweiss gelöst, ist und im Wasserbade auf zirka 50° erwärmt. Bei Gegenwart von Methylalkohol in dem zu prüfenden Alhohol entsteht dann eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung.

Die oben angegebene Vorschrift bezieht sich auf Alkohole mit 0,1 bis 10 % Methylalkohol; für einen höheren Gehalt müssen die Verhältnisse entsprechend geändert werden. Das Maximum der Färbung wird durch etwa 2 % Methylalkohol bewirkt; ein höherer Gehalt bewirkt keine weitere Zunahme der Intensität der Färbung. Zweckmäfsig führt man einen Parallel-Versuch mit reinem Äthylalkohol aus. Die Eiweisslösung wird bereitet aus 1 Volumen frischem Hühner-Eiweiss

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris **35**, 748.

und $^1/_5$ Volumen Wasser. Die Nitritsäure wird erhalten durch Versetzen von 200 *cc* reiner, konzentrierter Salzsäure mit 20 *cc* einer wässerigen, 3,6-prozentigen Lösung von Kaliumnitrit.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Vereinfachte Elementaranalyse. Dennstedt hat hinsichtlich seiner bekannten, mehrfach in dieser Zeitschrift besprochenen Methode mit Platinquarz an mehreren Stellen ausgeführt, dass sie die mit anderen Kontaktsubstanzen arbeitenden anderen Methoden übertreffe. Hierzu bemerkt E. Lippmann-Wien [1]), dass der nach seiner Methode dargestellte Kupferoxydasbest in jeder Beziehung dem Platinquarz überlegen ist. Die Elementaranalyse gestaltet sich mit solchem Asbest einfacher und billiger und genügt gleichzeitig den grössten Ansprüchen an Genauigkeit. Auch die Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs gelang vollkommen befriedigend.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die Brauchbarkeit der für die Bestimmung von Formaldehyd empfohlenen Methoden [2]) machen F. Russ und B. Larsen [3]) Mitteilung. Die jodometrische Methode nach Romijn, das Ammoniakverfahren nach Legler und das Sulfitverfahren nach Lemme ergeben bei Anwendung auf reinen Formaldehyd übereinstimmende Resultate. Bei der Untersuchung von Handels-Formaldehyden ist aber unbedingt die Einhaltung bestimmter Konzentrationen erforderlich.

Über die Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure berichten G. P. Baxter und J. C. Zanetti [4]). Die beiden Autoren fanden, dass die Bestimmung mit grösster Genauigkeit ausgeführt werden kann, wenn man folgende Vorsichtsmafsregeln beobachtet: 1. Die Temperatur der Lösung muss beim Beginn der Titration mindestens 70 ° betragen. 2. Die Konzentration der Salzsäure soll nicht grösser sein als 20 *cc* verdünnte Säure (spezifisches Gewicht 1,04—1,05) in 150 *cc*. 3. Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein; in 150 *cc* sollen nicht mehr als zirka 0,3 *g* Oxalsäure

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 487.

[2]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **44**, 13.

[3]) Mitteilungen d. technolog. Gewerbe-Museums in Wien, 1906, S. 85; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 195.

[4]) American chemical Journal **33**, 500.

vorhanden sein. 4. Die Permanganatlösung muss unter beständigem Umrühren der Lösung und nicht zu schnell einfliessen.

Werden die vorstehenden Bedingungen nicht eingehalten, so erhält man — namentlich bei niederen Temperaturen — falsche Resultate. Die Verfasser versuchen diese durch die Annahme zu erklären, dass bei niedrigen Temperaturen durch Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure primär unterchlorige Säure entsteht, die wenig dissoziiert und leicht flüchtig ist und daher zu Verlusten an Chlor, beziehungsweise einem Mehrverbrauch an Permanganat, Veranlassung gibt.

Bei Temperaturen bis zu 90 ° ist Oxalsäure aus verdünnten Lösungen nicht merklich flüchtig nnd zersetzlich.

Zur Bestimmung von Äthylalkohol in Essenzen und medizinischen Präparaten, welche ätherische Öle, Äther, Chloroform, Kampfer oder Benzaldehyd enthalten, empfehlen T. E. Thorpe und John Holmes[1]) folgende Methode.

25 *cc* der Probe werden bei 15,5° C. abgemessen; in einem Scheidetrichter verdünnt man mit Wasser auf zirka 150 *cc*, sättigt die Lösung mit Kochsalz und schüttelt sie 5 Minuten lang mit 50—80 *cc* Petroläther (unter 60° siedend). Nach $^1/_2$-stündigem Stehen wird die untere wässerige Schicht abgelassen und nochmals mit Petroläther extrahiert. Die wässerige Lösung bringt man dann in einen Destillationskolben; die Petroläthermengen wäscht man mit 25 *cc* gesättigter Kochsalzlösung und vereinigt die Waschflüssigkeit mit der Lösung im Destillationskolben. Nach erfolgter Neutralisation wird destilliert und der Alkoholgehalt wie üblich durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes des auf 100 *cc* gebrachten Destillates ermittelt. Die erhaltenen Resultate bedürfen eventuell einer Korrektur, diese beträgt das Vierfache der für die Alkoholtabellen angegebenen Korrekturen, da das Volumen vervierfacht worden ist.[2])

Zur Bestimmung des Hydroxylamins benutzen H. O. Jones und F. W. Carpenter[3]) das von Wood und Berry für die Bestimmung reduzierender Zucker empfohlene Verfahren. 10—20 *cc* einer Lösung des Hydroxylamins oder seiner Salze — Gehalt an NH_2OH nicht über 0,5 % — lässt man einfliessen in 30 *cc* einer siedenden Lösung eines

[1]) Proceedings Chem. Soc. **19**, 13; durch Chem. Zentralblatt **74**, I, 603.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, A. V. u. E. *11*.

[3]) Proceedings Cambr. Phil. Soc. **12**. III, 218; durch Chem. Zentralblatt **74**, II, 1392.

Kupferoxydsalzes in Kaliumbikarbonatlösung [1]) oder auch in Fehling-sche Lösung. Man erhitzt nochmals zum Sieden und filtriert sofort das ausgeschiedene Kupferoxydul ab. Nach dem Auswaschen kann dasselbe in bekannter Weise bestimmt werden. Die Verfasser behandeln es mit einer sauren Ferrisulfatlösung und titrieren das entstandene Eisenoxydulsulfat mit Kaliumpermanganatlösung.

Die Reaktion zwischen Kupferlösung und Hydroxylamin ist folgende:

$$2\,NH_2OH + 4\,CuO = N_2O + 2\,Cu_2O + 3\,H_2O$$

Salze, Alkohol und Ketoxime üben keinen Einfluss bei der Ausführung der Analyse aus.

Über reduzierende Substanzen und ihre Bestimmung berichtet H. Pellet [2]). Von den verschiedenen Kupferlösungen, welche zur Bestimmung der reduzierenden Substanzen in Erzeugnissen der Zuckerfabrikation empfohlen sind, gibt der Verfasser der von Violette vorgeschlagenen den Vorzug. Sie wird auf folgende Weise dargestellt: 34,66 *g* kristallisiertes Kupfersulfat werden gelöst und mit Wasser auf 500 *cc* aufgefüllt; 200 *g* Seignette-Salz und 130 *g* Natron werden ebenfalls zu 500 *cc* gelöst; gleiche Volumina dieser Lösungen werden gemischt, und es entsprechen alsdann 10 *cc* dieser Mischung 0,050 *g* Invertzucker.

Zur Bestimmung kleiner Mengen reduzierender Substanzen in Lösungen, welche nicht zu dunkel gefärbt sind, gibt man 2, 5 oder 10 *cc* Violette's Kupferlösung in ein Reagensglas und fügt in kleinen Portionen die zu untersuchende Lösung hinzu, indem man nach jedem Zusatz zum Kochen erhitzt. Das Verschwinden der blauen Farbe zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Ist ein Überschuss von reduzierender Lösung zugefügt, so zeigt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung.

Die Kupferlösung wird eingestellt mit einer Lösung, welche 0,050 *g* Invertzucker in 10 *cc* enthält; eine kleine Menge Salizylsäure macht letztere haltbarer.

Für Produkte, deren dunklere Färbung die eben beschriebene volumetrische Methode nicht zulässt, wird folgende gewichtsanalytische Modifikation empfohlen:

Man stellt zunächst eine Lösung dar, welche 5—10 *g* reduzierende Substanz im Liter enthält, nachdem man vorher nötigenfalls zur Entfernung des Kalkes mit etwas Soda gekocht und filtriert hat. Zu 40 *cc*

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 395.

[2]) Zeitschrift d. Ver. deutsch. Zuckerind. 1906, S. 1012; durch Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **25**, 1222.

Kupferlösung fügt man 20 oder 10 *cc* der zu untersuchenden Lösung, indem man im letzteren Falle noch mit 10 *cc* Wasser auf 60 *cc* verdünnt. Die Flasche wird in einem kochenden Wasserbad 3 Minuten lang auf 85—88° erhitzt; man verdünnt mit 50 *cc* Wasser und schüttelt durch; nachdem sich das Kupferoxydul etwas abgesetzt hat, wird durch ein aschefreies Filter filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filter samt Niederschlag wird verascht und das Kupferoxyd gewogen. Von dem Gewicht des Kupferoxyds ist eine Korrektur von 2—5 *mg* abzuziehen, da das Filtrierpapier eine gewisse Menge Salze zurückhält. Diese Korrektur ist durch einen Versuch direkt zu bestimmen. Durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes mit 0,454 erhält man den Gehalt an Invertzucker.

Bei sehr genauen Analysen muss jedoch dieser Koëffizient durch eine Kontrollanalyse mit Invertzucker bestimmt werden.

Diese Methode hat den Vorzug, dass mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden können, dass die Erwärmung sehr gleichmäfsig, die Reduktion vollständig und der Einfluss anderer Verbindungen vermindert ist.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Fällungsmethoden zur Bestimmung des Gerbstoffs. J. G. Parker und E. E. M. Payne[1]) benutzten eine besonders präparierte Gelatine, die sie Kollin nennen, zur Gerbstoffanalyse. Durch das Kollin wird der Gerbstoff bei Gegenwart verdünnter Essigsäure ausgefällt. Hat man sowohl vor als auch nach der Fällung eine Titrierung mit Kalkwasser ausgeführt, so ergibt sich aus der Differenz der Tanningehalt. Die Titrierung ist so auszuführen, dass man 200 *cc* der zu untersuchenden, filtrierten Gerbstofflösung in 300 *cc* $^1/_5$-normales Kalkwasser einfliessen lässt, nach vier Stunden von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert und in einem aliquoten Teile des Filtrats den überschüssigen Ätzkalk,

---

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry **23**, 648; ferner Collegium 1904, S. 261 u. 275; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **19**. 639.

unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zurücktitriert. Das Tannin (Digallussäure) liefert unter diesen Bedingungen eine unlösliche basische Verbindung von der Formel $C_{14}H_{10}O_9Ca_4(OH)_8$.

In dem bei 100° getrockneten und gewogenen Kollin-Tannin-Niederschlag bestimmt man den Stickstoff nach Kjeldahl; diese für die Praxis sehr wichtige Zahl entspricht der Wirksamkeit des Gerbmaterials bei der Lederbildung. Da reines Tannin sich mit Gelatine im Verhältnis 12 : 13 verbindet, so kann man aus der gefundenen Stickstoffmenge auch den Gehalt an Tannin berechnen. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen und dem nach der Kalktitration gefundenen Wert entspricht dem Gehalt an Phlobaphenen.

Die Bereitung des Kollins erfolgt durch Auflösen von 60 *g* guter Handelsgelatine in heissem Wasser, Versetzen mit Normal-Natronlauge, Erhitzen auf 90°, Filtrieren durch Leinwand zur Entfernung von gefällten Kalk- und anderen Salzen, Neutralisieren mit Essigsäure und Haltbarmachen der Lösung durch Chloroform.

Die mit Kollin aus verschiedenen Gerbmateriallösungen erhaltenen Niederschläge unterscheiden sich durch die Farbe. Die Kollinfällung kann daher zur qualitativen Unterscheidung der Gerbmaterialien, beziehungsweise zum Nachweis von fremden Beimischungen zu denselben, dienen.

V. Boegh[1]) fand bei einer Nachprüfung dieser Methode die Angaben von Parker und Payne im allgemeinen bestätigt. Indessen ergaben seine Versuche, dass das angegebene Äquivalentverhältnis zwischen Kalziumhydroxyd und Gerbstoff nur für die Pyrogallolgerbstoffe Giltigkeit hat, für die Katecholgerbstoffe aber mit 1,5 zu multiplizieren ist.

J. T. Wood und S. R. Trotman[2]) zeigten, dass das Kollin eine Mischung von hydrolysierter Gelatine und Gelatosen ist. Die Zusammensetzung wechselt je nach der Bereitung. Da man Lösungen von konstanter Zusammensetzung nicht herzustellen vermag, so ist auch das Fällungsvermögen verschiedener Kollinlösungen für Tannin ungleich. Hierin liegt eine bedenkliche Fehlerquelle der Methode von Parker und Payne.

S. R. Trotman und J. E. Hackford[3]) fügen hinzu, dass die Benutzung von Kollin gegenüber derjenigen von Handelspepton keinerlei

---

[1]) Collegium 1904, S. 301; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 640.

[2]) Journ. of the soc. of chem. industry **23**, 1071.

[3]) Collegium 1906, S. 67.

Vorzüge bietet. Sie berichten weiter, dass ihre Versuche, geeignete Fällungsmittel für Tannin zu finden, ergeben hätten, dass der Niederschlag mit Kupfersulfat in Schwefelsäure, der mit Bleiazetat in Essigsäure löslich ist. Die genannten Säuren werden aber bei der Fällung in Freiheit gesetzt.

Erfolgreicher erwies sich das Arbeiten mit Strychnin, das mit Tannin auch in 0,01-prozentiger Lösung noch eine weisse flockige Fällung gibt. Die entstehende Verbindung ist amorph; sie enthält auf 1 Molekül Strychnin 1 Molekül Tannin, ihre Formel ist $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_{14}H_{10}O_9$. Bei der Analyse von Gerbmaterialien kann man von dem in üblicher Weise hergestellten Auszug ausgehen, doch empfiehlt der Verfasser statt dessen die Verwendung eines im Soxhlet-Extraktor hergestellten alkoholischen Extraktes. Der Soxhlet-Extraktor wird mit einer 0,5 *g* Gerbstoff entsprechenden Substanzmenge beschickt und in üblicher Weise mit Kühler und Extraktionskölbchen verbunden. Um sowohl den Gebrauch des Wasserbades als auch die Erhitzung über freier Flamme vermeiden zu können, empfiehlt der Verfasser elektrische Heizung. Zu diesem Zwecke besitzt das Extraktionskölbchen zylindrische Gestalt und hat einen tief ins innere eingestülpten Boden. In diese Einstülpung wird von unten her eine elektrische Glühlampe eingeführt und durch Höher- oder Tieferstellen die Temperatur reguliert. Die Extraktion ist beendigt, wenn der Alkohol farblos aus dem Soxhlet-Extraktor abläuft; sie erfordert im allgemeinen nicht mehr als eine halbe Stunde.

Der Inhalt des Extraktionskölbchens wird auf etwa 50 *cc* eingedampft, in ein 100 *cc*-Kölbchen übergespült und dieses alsdann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt Hierbei fallen Harze und ähnliche Substanzen aus und werden durch Filtration durch einen trockenen Goochtiegel entfernt. In 25 *cc* des Filtrates wird nunmehr das Tannin bestimmt; andere 25 bis 50 *cc* dienen zur Ermittlung des Trockenrückstandes und somit indirekt zur Ermittlung des Gehaltes an löslichem Nichtgerbstoff. Zur Tanninbestimmung bringt man 25 *cc* Lösung in einen 250 *cc*-Kolben und verdünnt mit Wasser. Dann löst man 0,25 *g* Strychnin in 50 *cc* Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und giesst diese Lösung nach erfolgter Abkühlung zu dem Inhalt des 250 *cc*-Kolbens hinzu, den man alsdann mit Wasser zur Marke auffüllt und sorgfältig umschüttelt. Führt man die Fällung nicht in dieser Weise aus, so ergeben sich Schwierigkeiten bei der Filtration. Der Niederschlag wird

unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zurücktitriert. Das Tannin (Digallussäure) liefert unter diesen Bedingungen eine unlösliche basische Verbindung von der Formel $C_{14}H_{10}O_9Ca_4(OH)_8$.

In dem bei 100° getrockneten und gewogenen Kollin-Tannin-Niederschlag bestimmt man den Stickstoff nach Kjeldahl; diese für die Praxis sehr wichtige Zahl entspricht der Wirksamkeit des Gerbmaterials bei der Lederbildung. Da reines Tannin sich mit Gelatine im Verhältnis 12 : 13 verbindet, so kann man aus der gefundenen Stickstoffmenge auch den Gehalt an Tannin berechnen. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen und dem nach der Kalktitration gefundenen Wert entspricht dem Gehalt an Phlobaphenen.

Die Bereitung des Kollins erfolgt durch Auflösen von 60 *g* guter Handelsgelatine in heissem Wasser, Versetzen mit Normal-Natronlauge, Erhitzen auf 90°, Filtrieren durch Leinwand zur Entfernung von gefällten Kalk- und anderen Salzen, Neutralisieren mit Essigsäure und Haltbarmachen der Lösung durch Chloroform.

Die mit Kollin aus verschiedenen Gerbmateriallösungen erhaltenen Niederschläge unterscheiden sich durch die Farbe. Die Kollinfällung kann daher zur qualitativen Unterscheidung der Gerbmaterialien, beziehungsweise zum Nachweis von fremden Beimischungen zu denselben, dienen.

V. Boegh[1]) fand bei einer Nachprüfung dieser Methode die Angaben von Parker und Payne im allgemeinen bestätigt. Indessen ergaben seine Versuche, dass das angegebene Äquivalentverhältnis zwischen Kalziumhydroxyd und Gerbstoff nur für die Pyrogallolgerbstoffe Giltigkeit hat, für die Katecholgerbstoffe aber mit 1,5 zu multiplizieren ist.

J. T. Wood und S. R. Trotman[2]) zeigten, dass das Kollin eine Mischung von hydrolysierter Gelatine und Gelatosen ist. Die Zusammensetzung wechselt je nach der Bereitung. Da man Lösungen von konstanter Zusammensetzung nicht herzustellen vermag, so ist auch das Fällungsvermögen verschiedener Kollinlösungen für Tannin ungleich. Hierin liegt eine bedenkliche Fehlerquelle der Methode von Parker und Payne.

S. R. Trotman und J. E. Hackford[3]) fügen hinzu, dass die Benutzung von Kollin gegenüber derjenigen von Handelspepton keinerlei

---

[1]) Collegium 1904, S. 301; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 640.

[2]) Journ. of the soc. of chem. industry **23**, 1071.

[3]) Collegium 1906, S. 67.

Vorzüge bietet. Sie berichten weiter, dass ihre Versuche, geeignete Fällungsmittel für Tannin zu finden, ergeben hätten, dass der Niederschlag mit Kupfersulfat in Schwefelsäure, der mit Bleiazetat in Essigsäure löslich ist. Die genannten Säuren werden aber bei der Fällung in Freiheit gesetzt.

Erfolgreicher erwies sich das Arbeiten mit Strychnin, das mit Tannin auch in 0,01-prozentiger Lösung noch eine weisse flockige Fällung gibt. Die entstehende Verbindung ist amorph; sie enthält auf 1 Molekül Strychnin 1 Molekül Tannin, ihre Formel ist $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_{14}H_{10}O_9$. Bei der Analyse von Gerbmaterialien kann man von dem in üblicher Weise hergestellten Auszug ausgehen, doch empfiehlt der Verfasser statt dessen die Verwendung eines im Soxhlet-Extraktor hergestellten alkoholischen Extraktes. Der Soxhlet-Extraktor wird mit einer 0,5 *g* Gerbstoff entsprechenden Substanzmenge beschickt und in üblicher Weise mit Kühler und Extraktionskölbchen verbunden. Um sowohl den Gebrauch des Wasserbades als auch die Erhitzung über freier Flamme vermeiden zu können, empfiehlt der Verfasser elektrische Heizung. Zu diesem Zwecke besitzt das Extraktionskölbchen zylindrische Gestalt und hat einen tief ins innere eingestülpten Boden. In diese Einstülpung wird von unten her eine elektrische Glühlampe eingeführt und durch Höher- oder Tieferstellen die Temperatur reguliert. Die Extraktion ist beendigt, wenn der Alkohol farblos aus dem Soxhlet-Extraktor abläuft: sie erfordert im allgemeinen nicht mehr als eine halbe Stunde.

Der Inhalt des Extraktionskölbchens wird auf etwa 50 *cc* eingedampft, in ein 100 *cc*-Kölbchen übergespült und dieses alsdann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt Hierbei fallen Harze und ähnliche Substanzen aus und werden durch Filtration durch einen trockenen Goochtiegel entfernt. In 25 *cc* des Filtrates wird nunmehr das Tannin bestimmt; andere 25 bis 50 *cc* dienen zur Ermittlung des Trockenrückstandes und somit indirekt zur Ermittlung des Gehaltes an löslichem Nichtgerbstoff. Zur Tanninbestimmung bringt man 25 *cc* Lösung in einen 250 *cc*-Kolben und verdünnt mit Wasser. Dann löst man 0,25 *g* Strychnin in 50 *cc* Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und giesst diese Lösung nach erfolgter Abkühlung zu dem Inhalt des 250 *cc*-Kolbens hinzu, den man alsdann mit Wasser zur Marke auffüllt und sorgfältig umschüttelt. Führt man die Fällung nicht in dieser Weise aus, so ergeben sich Schwierigkeiten bei der Filtration. Der Niederschlag wird

auf einen gewogenen Goochtiegel abfiltriert, mit Hilfe eines Luftstromes vorgetrocknet und schliesslich im Vakuum bei etwa 60° C. fertig getrocknet und gewogen.

Das Verfahren liefert bei mehrfacher Ausführung gut übereinstimmende Resultate, doch weichen die Ergebnisse sehr wesentlich von denen ab, die Procter's Hautfiltermethode liefert, wie folgende Tabelle zeigt.

	Nach Trotman und Hackford		Nach Procter	
	Gerbstoff %	Gesamtlösliches %	Gerbstoff %	Gesamtlösliches %
Sumach	23,56	31,40	25,48	30.68
Lentisco-Extrakt . .	5,09	30.01	11,30	30,00
Lärchenrinde . . .	6,65	16,40	8.60	15,46
Birkenrinde	5,50	13,05	7,22	13,77
Gambir	8,40	79,20	59,68	81,44
Katechu	26,32	46,82	40,10	42,48
Divi-Divi	23,22	58,42	28,32	50,72
Myrobalanen	18.15	34,36	29,80	50,72
Tamarisken	11.63	26.24	—	—

Die Verfasser führen diese Differenzen darauf zurück, dass Hautpulver neben Tannin noch mancherlei andere Substanzen durch Adsorption festzuhalten vermag.

E. Merck[1]) hat schon vor Jahren gefunden, dass man Pflanzenauszügen mit Leichtigkeit ihren Gerbstoff durch Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure entziehen kann, und schlug für die entstehenden unlöslichen Kondensationsprodukte den Namen Tannoform vor.

Diese Reaktion ist von H. Franke[2]) neuerdings zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs in Quebrachoholz und Quebrachoextrakt benutzt worden. Der Verfasser stellte zunächst die reine Quebrachogerbsäure dar, fand für dieselbe die Formel $C_{19}H_{16}O_7$ und ermittelte ferner, dass bei der Kondensation mit Formaldehyd Methylendiquebrachogerbsäure von der Zusammensetzung

[1]) E. Mercks Bericht über das Jahr 1895, S. 14.

[2]) Pharm. Zentrallhalle **47**, 599.

$CH_2 \begin{matrix} C_{19}H_{15}O_7 \\ C_{19}H_{15}O_7 \end{matrix}$ in quantitativer Ausbeute entsteht.[1]) Behufs Ausführung der Analyse werden 20 *g* Quebrachoholz, beziehungsweise 5 bis 13 *g* Quebrachoextrakt, in üblicher Weise extrahiert, beziehungsweise gelöst, und die Lösung wird durch eine Parker'sche Kerze filtriert. Von der auf 1000 *cc* gebrachten Lösung werden 50 *cc* mit 50 *cc* 40-prozentigem Formol zum Kochen erhitzt, dann mit 25 *cc* Salzsäure versetzt und weitere 10 Minuten auf dem Drahtnetz gelinde erhitzt. Die Flüssigkeit trübt sich auf Zusatz der Säure zunächst stark und setzt dann eine rötliche, flockige Abscheidung ab. Nach dreiviertelstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter abgegossen, der Niederschlag bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und bei 110° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet, was in etwa 2 Stunden zu erreichen ist. 1 Teil Niederschlag entspricht 0,98343 Teilen Quebrachogerbsäure. Vergleichende Bestimmungen ergaben ausreichende Übereinstimmung mit den Resultaten der Hautpulvermethode.

Eine gasvolumetrische Methode zur Gerbstoffbestimmung hat A. Thompson[2]) ausgearbeitet. Wenn man bei Gegenwart von alkalischer Gerbstofflösung Wasserstoffsuperoxyd und Bleisuperoxyd auf einander einwirken lässt, wird ein Teil des entbundenen Sauerstoffs zur Oxydation des Gerbstoffes verwendet, und zwar entsprechen je 20 *cc* Sauerstoff, gemessen bei 0° und 760 *mm* Druck, 0,1 *g* chemisch reinem, trockenem Tannin. Die auf dieses Prinzip begründete Analyse besteht aus einer Ermittlung der Sauerstoffmenge, die sich aus einer gegebenen Menge Wasserstoffsuperoxyd für sich, sowie bei Gegenwart der Gerbstofflösung, entwickeln lässt; die Differenz entspricht dem Tanningehalt. Zur Ausführung bedient man sich eines besonderen Tannometers, dessen Einrichtung aus Figur 45 auf S. 804 hervorgeht.

Nach Entfernung der Kugelröhre D schliesst man die Hähne R, R^1 und R^2 und füllt durch C das Gasmessrohr bis über den Nullpunkt mit destilliertem Wasser. Dann misst man 5 *cc* Sodalösung in E ein, öffnet R und lässt sie in B hinüberfliessen. Ferner beschickt man die

[1]) Merck (a. a. O. S. 17) hatte für das Quebrachotannoform die Formeln $CH_2 \begin{matrix} C_{26}H_{24}O_9 \\ C_{26}H_{24}O_9 \end{matrix} O$ und $CH_2 \begin{matrix} C_{26}H_{22}O_9 \\ C_{26}H_{22}O_9 \end{matrix} O$ zur Wahl gestellt. Doch stimmen seine Elementaranalysen auch sehr gut zu Frankes Formel.

[2]) Annales de chimie et de physique [7. série] 28, 282.

Kugel D mit Bleisuperoxyd und füllt durch F in A mittels genau gearbeiteter Pipette 2 *cc* Wasserstoffsuperoxyd von 10 Volumprozent und 5 *cc* Wasser ein. Nun fügt man die Kugelröhre D an, lässt aus R^2 so viel Wasser ausfliessen, dass sein Spiegel auf Null einsteht, und schliesst endlich auch den Hahn R. Nunmehr lässt man mittels des Hahnes R^1 die Sodalösung nach A einfliessen und lässt durch geeignete Stellung von D auch Bleisuperoxyd nach A gelangen. Es beginnt sofort lebhafte Sauerstoffentwicklung, die durch sanftes Schütteln des Apparates beschleunigt wird. Nach 2 Stunden liest man das Volumen des entwickelten Gases, ferner Thermometer und Barometer ab und reduziert das Gasvolumen auf 0° und 760 *mm*.

Fig. 45

Alsdann wiederholt man den Versuch in gleicher Weise, nur dass man statt 5 *cc* destillierten Wassers 5 *cc* der zu untersuchenden, tanninhaltigen Lösung in A bringt. Auch ist das Schütteln nach Zusammenbringen der Reagenzien zunächst noch zu unterlassen. Die tanninhaltige Lösung wird so bereitet, dass man den wässrigen Auszug aus 10 *g* Rinden oder Hölzern, beziehungsweise die wässrige Lösung von 2 *g* Gerbextrakten, zunächst zur Trockne dampft, den Rückstand mit 50 *cc* 90-grädigem Methylalkohol behandelt, filtriert und 25 *cc* des Filtrates im Wasserbad eindampft. Den jetzt verbleibenden Rückstand nimmt man mit 25 *cc* destilliertem Wasser auf, filtriert und benutzt 5 *cc* des Filtrates zur Bestimmung.

Sollten sich zwischen Vorversuch und Hauptversuch Luftdruck und Temperatur merklich geändert haben, so ist bei der Berechnung des Resultates auch der Rauminhalt der Kugel A mit ihren Annexen heran-

zuziehen. Derselbe ist zu diesem Zwecke ein für allemal ermittelt und auf dem Apparate vermerkt.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über eine eigenartige Verfälschung von Asa foetida berichtet Edmund Weis[1]). G. Frerichs[2]) fand in einer untersuchten Asa foetida etwa 70% Kalkspat in derben, glänzenden Kristallen. Der Verfasser untersuchte eine grössere, durch den Grosshandel bezogene Menge des Gummi-Harzes, welches gleichfalls grosse Mengen von Kalkspat enthielt und ausserdem aus einem Gemisch von ausgewählter und gewöhnlicher Ware bestand; die Droge war aus Afghanistan über den persischen Golf nach Hamburg importiert. Nach der Ansicht des Verfassers versetzt man die Asa foetida teils zur Gewichtserhöhung, anderenteils um ihr ein ungewöhnliches Aussehen zu verleihen, mit Kalkspat.

Über die Bestimmung von Rohfilizin in Extraktum Filicis berichten Caesar und Loretz[3]). Zur Ausführung der Methode löst man 5 *g* Filixextrakt in 30 *g* Äther, setzt 100 *g* Barytwasser von 3% hinzu und schüttelt einige Minuten kräftig durch. Von der klaren, wässerigen Flüssigkeit versetzt man 86 *g* (= 4 *g* Extrakt) mit 2 *g* Salzsäure von 25% und schüttelt nacheinander mit 25, 15 und 10 *cc* Äther aus; die vereinigten Ätherauszüge befreit man in einem gewogenen Kölbchen durch Destillation vom Äther, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt.

Über das Verhalten von Rizinusöl gegen Perubalsam macht Alblas Sorber[4]) Mitteilung. Es ist bekannt, dass man fette Öle mit Perubalsam durch Schütteln nur schlecht mischen kann, da sich immer Harz am Boden des Gefässes abscheidet. Wie der Verfasser festgestellt hat, bewirkt das Triolein die Harzabscheidung beim Perubalsam, die Fette scheiden demnach um so mehr Harz aus dem Perubalsam ab, je reicher sie an Triolein sind. Das von Triolein freie

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **57**, 1349.

[2]) Berliner Apotheker-Zeitung 1901, No. 3.

[3]) Caesar und Loretz, Geschäftsber. 1905; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 1230.

[4]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 1287.

Rizinusöl liefert mit dem Balsam eine zähe, klebrige Flüssigkeit, die ohne Abscheidung beständig ist. Die Mischung ist auch vielleicht aus dem Grunde so haltbar, weil die spezifischen Gewichte der Einzelbestandteile nur wenig differieren. Für eine Fälschung des Perubalsams mit fetten Ölen kann nur Rizinusöl in Betracht kommen, da der Balsam bis zu 15 % davon ohne Trübung aufnehmen kann.

Über künstlichen, sogenannten synthetischen Perubalsam berichtet G. Weigel[1]). Dieses Kunstprodukt zeigte ein spezifisches Gewicht von 1,146 mit einem Cinnameïngehalt von 58,8 %. Der Geruch und das Verhalten bei der Analyse führten den Verfasser zu der Ansicht, dass es sich um eine Fälschung handelte, deren Hauptbestandteil Styrax bildete. Die Verseifungszahl des Balsams war von der vom D. A. B. IV geforderten verschieden, und bei der Verseifung mit Natronlauge zur Bestimmung des Cinnameïns entstand kein einheitliches Gemisch, sondern aus dem dunkelbraun gefärbten Cinnameïn schieden sich beim Abkühlen reichlich Kristalle ab, die das Cinnameïn schliesslich in eine körnige Masse verwandelten.

Caesar und Loretz[2]) empfehlen zur Prüfung des Perubalsams auf Reinheit die von D. A. B. III vorgeschriebene, von D. A. B. IV aber fallen gelassene Behandlung des Petrolätherauszuges der Droge mit Salpetersäure. Zur Ausführung des Versuches verfährt man nach Angabe der Autoren in folgender Weise: 2 *g* Perubalsam schüttelt man mit 10 *g* Petroläther kräftig durch und dampft den Auszug im Wasserbade zur Trockne; das Zurückbleibende erhitzt man noch weiter zehn Minuten, setzt nach dem Erkalten 5 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,38 zu und mischt rasch und sorgfältig mittels eines Glasstabes. Diese Probe ermöglicht es sowohl den oben erwähnten künstlichen Perubalsam als auch andere Körper nachzuweisen; während reiner Perubalsam eine goldgelbe Reaktionsflüssigkeit gibt, liefern Balsame, die Styrax oder Kolophonium enthalten, eine grünblaue Flüssigkeit.

Über die Prüfung von Kopaivabalsam berichten Caesar und Loretz[3]). Die Verfasser halten die Bestimmung der Säurezahl des

[1]) Pharm. Centralhalle **45**, 111.

[2]) Caesar und Loretz, Geschäftsber. 1905; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 923.

[3]) Caesar und Loretz, Geschäftsber. 1905; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 922.

Kopaivabalsams für wertlos, wenn man nicht vorher die Abwesenheit von Kolophonium oder Gurjunbalsam nachgewiesen hat, da es möglich ist, den Balsam vermittels der erwähnten Fälschungsmittel auf die richtige Säurezahl einzustellen. Zur Prüfung des Balsams auf Kolophonium nach Bosetti verfährt man nach den Verfassern in folgender Weise: Man löst in einem Reagensglase 0,1 *g* Kolophonium in 0,9 *g* des Balsams unter gelindem Erwärmen, setzt der Lösung 10 *g* Ammoniakflüssigkeit von 10% hinzu, schüttelt kräftig durch und stellt verschlossen bei Seite, nach 24 Stunden darf das Reaktionsgemisch keine Gallerte bilden. Das D. A. B. IV schreibt vor, dass Kopaivabalsam mit Chloroform, Petrolbenzin, Amylalkohol, und absolutem Alkohol klare, allenfalls leicht opalisierende Lösungen geben soll, die Verfasser halten diese Prüfungen mit Lösungsmitteln für nicht ganz zuverlässig.

Eine Identitätsreaktion für Extraktum Quebracho fluidum teilt Richard Firbas[1]) mit; man trocknet 5 *g* des Extraktes mit einer gleichen Menge Kreidepulver auf dem Wasserbade ein, zerreibt den Rückstand und zieht ihn mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung bringt man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 1 bis 2 *cc* verdünnter Schwefelsäure auf und versetzt mit 0,1 *g* chlorsaurem Kali, bei gelindem Erwärmen entsteht eine intensive, beständige, fuchsinrote Farbe, die bei weiterem Erhitzen in Gelb übergeht. Der Verfasser hat eine ganze Anzahl anderer bekannter Alkaloide und Glykoside in derselben Weise geprüft, wobei er entweder gar keine oder Gelbfärbung, bei Strychinin gelbrötliche Färbung beobachtete. Dagegen gibt das Apomorphin eine Reaktion, die der, welche die Quebrachobasen geben, ganz ähnlich ist. Da aber das Apomorphin in keinem pharmazeutisch verwendeten Extrakte vorkommt und ausserdem sich sonst leicht identifizieren lässt, so hält der Verfasser die oben besprochene Reaktion für Quebrachoextrakt als Identitätsreaktion für brauchbar.

Zum Nachweise von Cotoin in der Cotorinde empfehlen Caesar und Loretz[2]) nachstehende Methode: 10 *g* der gepulverten Droge schüttelt man während einer Stunde in einem passenden Gefässe öfter mit 10 *g* Äther durch. Den Ätherauszug filtriert man in einen Kolben, fügt 50 *g* Wasser zu und destilliert den Äther völlig ab. Den erkalteten Kolbeninhalt schüttelt man mit 30 *g* Petroläther aus, bringt das

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **58**. 406.

[2]) Caesar und Loretz, Geschäftsber. 1905; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 429.

Gemisch in einen Scheidetrichter, filtriert die wässerige Lösung in eine Porzellanschale und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Verdampfungsrückstand löst man in etwas Eisessig und fügt einen Tropfen rauchender Salpetersäure zu, wodurch eine blutrote Farbe entsteht.

Über die Einwirkung von arabischem Gummi auf Morphin berichtet Richard Firbas[1]). M. Weiss hat für die neue österreichische Pharmakopöe die Einführung eines zwölfprozentigen Opiumpulvers vorgeschlagen, welches durch Gummipulver auf einen Gehalt von 10% Morphin verdünnt werden soll. Nach Bourquelot entsteht bei der Einwirkung von arabischem Gummi auf Morphin Oxymorphin. Firbas stellte eine Reihe von Versuchen an, bei welchen er arabisches Gummi teils in Lösung, teils in Pulverform verwendete. Aus den Versuchen von Firbas geht folgendes hervor: Eine Umsetzung des Morphins in Oxymorphin durch Einwirkung von arabischem Gummi in Lösung findet je nach der Konzentration der Lösung und der Dauer der Einwirkung, wenn auch verhältnismässig langsam, statt, das gebildete Oxymorphin kann man mittels Kaliumchromats nachweisen, wenn es in nicht zu geringer Menge vorhanden ist; bei der Einwirkung von gepulvertem Gummi auf Opiumpulver oder Opiumextrakt, selbst in feuchtem Zustande, konnte innerhalb sechs Wochen eine Abnahme des Morphingehaltes nicht festgestellt werden.

Neue Reaktionen für Antipyrin und Salophen bespricht G. M. Berenger[2]). Kocht man 1 *g* Salophen mit verdünnter Natronlauge und setzt nach dem Abkühlen 5 *cc* Natriumhypochloritlösung zu, so entsteht zunächst eine schöne, grüne Farbe, die später in Mahagonibraun übergeht. Man kann diesen Farbenwechsel, der in der Kälte nur langsam vor sich geht, durch Kochen beschleunigen. Übersättigt man diese Reaktionsflüssigkeit mit Säure, so entsteht eine scharlachrote Färbung, die in Orange übergeht. Schüttelt man Antipyrinlösung mit Chlorwasser, so verschwindet der Chlorgeruch und es entsteht ein reichlicher, weisser Niederschlag; behandelt man Antipyrin mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, so tritt alsbald ein Geruch nach bitteren Mandeln auf.

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 1315.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **58**, 253.

Über die Methoden zur Bestimmung von Alkaloiden in den gegenwärtigen Pharmakopöen und ihre Verwendbarkeit für die Neuausgabe der österreichischen Pharmakopöe berichtet Edmund Weis [1]). Der Verfasser hat in einer eingehenden und interessanten Arbeit die Methoden, welche die verschiedenen Pharmakopöen zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Drogen und galenischen Präparaten vorschreiben, einer kritischen Prüfung unterzogen; da es nicht möglich ist, das Resultat der vielen Versuche des Verfassers in einem kurzen Referate wiederzugeben, so muss ich mich darauf beschränken, auf das Original zu verweisen.

Zur Unterscheidung von Dionin und Kodeïn empfiehlt N. D. Rodionow [2]) das Wagner'sche Reagens, erhalten durch Lösen von 12,7 *g* Jod und 18 *g* Jodkalium zu einem Liter wässeriger Lösung. Versetzt man 2 *cc* einer einprozentigen salz- oder schwefelsauren Lösung von Dionin mit 10 Tropfen des erwähnten Reagens, so tritt sofort ein pulveriger, dunkelbraunroter Niederchlag auf; schüttelt man nun stark, so wird der Niederschlag flockig, nimmt eine braunorange Färbung an und steigt an die Oberfläche. Behandelt man eine Kodeïnlösung von der gleichen Konzentration in derselben Weise, so tritt ein gleich gefärbter Niederschlag auf wie beim Dionin, doch verändert dieser Niederschlag beim Schütteln seine Farbe nicht und setzt sich auch sofort wieder zu Boden.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Über das Atomgewicht des Indiums ist in diesem Bande, Seite 480, schon berichtet worden. Dabei wurde erwähnt, dass Dennis und Geer eine vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand veröffentlichten, veranlasst durch die Arbeit von Thiel, die dem oben erwähnten Bericht zu Grunde lag.

Die definitiven Ergebnisse der Untersuchungen von Dennis und Geer liegen nun in einer Abhandlung von F. C. Mathers [3]), der dieselben zu Ende geführt hat, vor.

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **58**, 133.
[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **59**, 680.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 1220.

Zunächst macht der Verfasser Angaben über die von ihm benutzte Wage, die ich aber hier übergehe. Die Reinigung seines Ausgangsmaterials gestaltete sich folgendermafsen:

Ein grosser Teil der dem käuflichen Indiummetall anhaftenden anderen Metalle wurde zunächst dadurch von demselben getrennt, dass man es mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge Salzsäure und das stark angesäuerte Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelte. So hatte man schliesslich nur geringe Mengen von Eisen, Aluminium und Zink neben dem grössten Teil des Indiums in Lösung. Nun wurde der Schwefelwasserstoff verjagt und durch Erwärmen mit Ammoniak und Chlorammonium ausser allem Indium, Eisen und Aluminium nur eine geringe Menge Zink ausgefällt. Durch viermalige Wiederholung dieser Operationen, nach Auswaschen des Niederschlages und Lösen desselben in Salzsäure, wurden auch die letzten Spuren Zink entfernt und dann das Eisen aus der zur Sirupkonsistenz eingedickten, salzsauren Lösung mit Rhodankalium und Äther ausgeschüttelt.

Das nun wieder aus der fast reinen Lösung mit Ammoniak abgeschiedene und dann gut ausgewaschene Indiumhydroxyd wurde, nach dem Lösen in Salzsäure, bis zum Verschwinden der freien Säure eingedampft, und aus dieser Lösung wurde das Indium durch Elektrolyse als Metall in kristallinischer Form erhalten. Die weiche und hämmerbare Substanz wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und dann mit Alkohol und nach dem Trocknen bei 120° C. im Wasserstoffgasstrom in einem Kohletiegel geschmolzen, wozu es nur einer Temperatur von 155° bedurfte. Von Verunreinigungen zeigten sich nur noch Spuren von Eisen, und, um diese zu entfernen, wurde das Indium in Schwefelsäure gelöst und dreimal fraktioniert elektrolytisch abgeschieden. So resultierte ein von nachweisbaren Mengen Eisen freies Präparat, das zur Herstellung der zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung zu analysierenden Verbindungen benutzt wurde.

Bezüglich der Reinigung der anderen noch angewandten Reagenzien sowie der Ausführung der Analysen verweise ich auf das Original.

Zunächst wurde die Bestimmung des Verhältnisses von Indium zu Indiumsulfat zur Berechnung des Atomgewichtes benutzt. Eine Lösung von Indium in Schwefelsäure wurde in einer Platinschale bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Dann wurde die Platinschale in einer Porzellanschale unter Bedecken mit einer anderen Porzellanschale, zum Schutz vor Staub, erhitzt. Erst nachdem die Temperatur 15 Stun-

den auf 450° gehalten wurde, trat wohl Gewichtskonstanz ein, doch wurden die unten stehenden Resultate durch die ausserordentlich grosse Hygroskopizität des Indiumsulfats beeinträchtigt.

Indium *g*	Indiumsulfat *g*	Atomgewicht des Indiums
1.3045	2,9675	113,03
1.0842	2.4659	113.08

Eine Bestimmuug des Verhältnisses von Indiumdichlorid zu Silberchlorid übergehe ich vollkommen, da durch hierbei auftretende Ungenauigkeiten die erhaltenen Resultate nicht einmal unter sich übereinstimmen.

Wesentlich bessere Ergebnisse zeigte die Bestimmnng des Verhältnisses von Indiumtrichlorid zu Silberchlorid und von Indiumtribromid zu Silberbromid. Die Feststellung des ersteren geschah auf folgende Weise:

Durch Erhitzen von Indiummetall im Chlorstrom wurde, nachdem zuerst Indiummonochlorid und dann Indiumdichlorid entstanden war, schliesslich Indiumtrichlorid als weisse Substanz erhalten, die durch zweimaliges Sublimieren im Chlorstrom und darauf folgendes zweimaliges Sublimieren in Kohlensäurestrom gereinigt wurde. Letzterer wurde, nachdem sich herausgestellt hatte, dass bei den ersten so erhaltenen Präparaten dem Trichlorid Spuren von Dichlorid beigemengt waren, mit etwas Chlorgas gemischt und diese Verunreinigung so vermieden. Das Durchleiten von Kohlensäuregas wurde bis zum Erkalten und dann noch 18—20 Stunden fortgesetzt, worauf trockene Luft die Kohlensäure ersetzte. Nun wurde die Substanz, die sich in einem durch Einschnürungen in einzelne Abteilungen getrennten Glasrohr in diesen verteilt befand, durch Zuschmelzen und Ausziehen der Einschnürungen in kleine, in absolut trockener Luft befindliche Portionen zerlegt, und diese samt den Teilen des Glasrohrs, in denen sie eingeschlossen waren, einzeln gewogen.

Durch Abbrechen der Spitze wurde das Trichlorid mit reinem Wasser, in dem es sich klar ohne jegliche Trübung löste, behandelt, der Hauptteil des Glasrohres und die in die Lösung gelangten, von ihr durch Filtrieren getrennten, kleinen Glaspartikelchen zurückgewogen, und dann das Chlor in dem Filtrat bestimmt.

Die dabei erhaltenen Resultate sind folgende:

Indiumchlorid *g*	Silberchlorid *g*	Atomgewicht des Indiums
1) 2,1156	4,11421	114,80
2) 4,95920	9,64176	114,85
3) 1,98175	3,85125	114,95
4) 5,54540	10,77904	114,90
5) 1,46361	2,84557	114.86
6) 4,08602	7,94054	114.96
	Durchschnitt	114,88

Das Atomgewicht des Silbers wurde zu 107,93, das des Chlors zu 35,473 angenommen.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Indiumtribromid zu Silberbromid geschah so, dass zunächst zur Herstellung des Tribromids metallisches Indium unter Durchleiten von bromhaltigem Kohlendioxyd erhitzt wurde, und zwar in einem ebensolchen Rohr, wie es für die Herstellung des Indiumtrichlorids benutzt worden war. In der Lösung des Tribromids, das ebenfalls eine weisse, leicht sublimierbare Substanz darstellt, wurde das Brom in derselben Weise wie oben das Chlor bestimmt. Unter der Annahme, dass das Atomgewicht des Broms = 79,953 ist, gestalten sich die Ergebnisse, wie die folgende Tabelle zeigt:

Indiumbromid *g*	Silberbromid *g*	Atomgewicht des Indiums
7) 2,73494	4,34550	114,89
8) 7,69880	12,23341	114,86
9) 6,27450	9,96917	114 89
10) 5,36642	8,52741	114,85
11) 5,16112	8,20128	114,85
12) 4,98366	7,92009	114,81
	Durchschnitt	114,98

Mathers hält die aus der Analyse des Indiumtribromids erhaltenen Resultate für richtiger als die aus der Analyse des Trichlorids resultierenden, weil durch die, wenn auch geringe Löslichkeit des Silberchlorids Fehler bei seiner Bestimmung und Wägung nicht ausgeschlossen sind. Durch die Übereinstimmung der bei beiden Reihen sich ergebenden Mitelwerte veranlasst, glaubt er 114,9 als richtige Zahl für das Atomgewicht des Indiums vorschlagen zu können.

Autorenregister.

A. W. B. Bestimmung des Kalks 172.
Aarland. Zur Bestimmung von Thiosulfat 496.
Aars, L. A. Zur Trennung von Beryllium und Aluminium 445.
Abderhalden, E. Nachweis freier Aminosäuren 75.
Ackermann. Refraktometrische Bestimmung des Alkohols 508.
Ackermann, D. Nachweis des Guanidins 77.
Adair, A. Bestimmung der Alkalicyanide in Handelscyaniden 337.
Adam, F. siehe Kunz, R.
Ahlum, C. Ch. Titrimetrische Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Eisensalzen 58.
Alcock, F. H. Nachweis der Zitronensäure 738.
Alt und Schulze. Trennung des Zinks von anderen Metallen 94.
Altan, Anton. Prüfung von Chininsulfat 465.
Amort siehe Partheil.
Andrews, L. W. Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure, der Cyanide und des Quecksilbers 444.
Angeli und Angelico. Nachweis von Aldehydverbindungen 185.
Angelico siehe Angeli.
Angenot, H. Analyse, des Zinnsteins 731; von Weissblech 737.
d'Anselme, A. Bestimmung von Kalk und Magnesia in Chlornatriumlösungen 183.
Appelius, W. Zur Gerbmaterialanalyse 258.
Archbutt, L. und Jackson, P. S. Arsenbestimmung in Koks 206.
Arnold, C. Zur Bestimmung des Traubenzuckers 200.
Arnold, C. und Mentzel, C. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Arnold, C. und Werner, G. Jodbestimmung in Jodpräparaten 198.
Arnold, V. Eine neue Nitroprussidreaktion des Harns 546.
Arrhenius. Bestimmung der Hydrolyse durch Esterverseifung 161.
Artmann, P. und Skrabal, A. Über eine jodometrische Methode der Ammoniakbestimmung 5.
Arzberger. Nachweis von α-Naphtol in β-Naphtol 186.
Aston, E. siehe Walker, J.
Atkinson und Smith. Trennung von Eisen und Beryllium 293.
Atomgewichts-Ausschuss, internationaler. Bericht für 1907 275.
Auerbach, Fr. siehe Paul, Th.
Auld, S. J. M. Zur Azetonbestimmung 271. 536.
Austin, P. T. siehe Stillman, Th. B.
Aweng, E. Wertbestimmung von Frangula, Sagrada und Rhabarber 265.
Aykroyd, H. E. siehe Richardson, F. W.
Ballo, M. Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch 458.
Ballo, M. und Röszényi, J. Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft 323.
Bang, J. Zuckerbestimmung 611.
Barnes, K. S. siehe Parsons, Charles L.
Barral. Farbenreaktionen des Pilocarpins 474.
Baubigny, H. Trennung des Zinks von Nickel 96. — Einfluss von Druck auf die Fällung von Nickelsalzen 429. — Zur Antimonbestimmung 595.

Baumert, G. Umrechnung von Refraktometerzahl und Brechungsindex 607.
Baumert, G. und Holdefleiss, P. Bestimmung des Mangans im Trinkwasser 69.
Baxter, G. P. Das Atomgewicht des Jods 481.
Baxter, G. P., Hines, M. A. und Frevert, H. L. Atomgewicht des Kadmiums 350.
Baxter, G. P. und Zanetti, J. C. Bestimmung der Oxalsäure 796.
Bechhold, H. Zum Zuckernachweis im Harn 200. — Die Filtration von Kolloiden 589, 779.
Beckmann, Spektralbrenner 168.
Beckmann, E. Die Molekulargrössen einiger anorganischer Körper 248.
Beckmann, E. und Gabel, W. Bestimmung von Molekulargrössen von anorganischen Verbindungen 250.
Beckurts, H. und Frerichs. Untersuchung der Alkaloide der Angosturarinde 72.
Beilstein, F. und v. Blaese, O. Bestimmung von Antimon 601.
Beitter, Albert. Untersuchung von Catha edulis 470.
Bendix, E. und Schittenhelm, A. Apparat zur Zuckerbestimmung im Harn 614.
Benedict und Manning. Erzielung hoher Vakua im Exsikkator 43.
Benoist, L. Bestimmung der Atomgewichte auf Grund der Durchlässigkeit der Elemente für die X-Strahlen. Das Atomgewicht des Indiums 210.
Berenger, G. M. Reaktionen für Antipyrin und Salophen 808.
Berg, A. Unterscheidung der Aldosen und Ketosen 200.
Bergdolt, A. siehe Rupp, E.
Berju, G. und Kosinenko, W. Aetzkalkbestimmung im gebrannten Kalk 609.
Bernström. Morphinbestimmung im Opium 74.
Berthelot. Einwirkung von Licht auf Arsenwasserstoff 678.
Bertram, P. Über Pikrolonsäure 567.
Besnou. Bestimmung von Spuren Blei im Wasser 66.
Besson, A. Sicherheitskühler für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen 530.
Bettges siehe Jannasch.
Beythien, A. Leuchtgas als analytische Fehlerquelle 243.
Bialas siehe Dupré, jun.
Bickern, W. Untersuchung der Casimiroa edulis La Llave 470.
Birnbaum, A. Zur Bestimmung der Hydrolyse 164. — Hydrolyse von Phenolaten 164.
v. Blaese, O. siehe Beilstein, F.
Blair. Zur Bestimmung der Molybdänsäure 238.
Le Blanc, M. und Novotný, K. Bestimmung der hydrolytischen Spaltung des Kalziumkarbonats 162.
Bloch, Fr. Azetonbestimmung 745.
Bocklisch. Über Ptomaïne und Leukomaïne 618.
Bodenbender, H. und Ihlee, E. Aetzkalkbestimmung im gebrannten Kalk 609.
Bödeker. Zur Bestimmung des Wismuts 229.
Boegh, V. Gerbstoffbestimmung 800.
Bolis. Zur Bestimmung der Phosphorsäure 461.
Bolland, A. Zur Kenntnis der Guajakreaktion 621.
Bollenbach, H. Über die maßanalytische Bestimmung des Bleis 582.
von Bolton, W. Kochkolben 719.
Bondi, S. Einwirkung von Jod auf Azetessigsäure 272.
Borchardt, L. Zur Bestimmung des Azetons im Harn 271.
Bornemann, G. Trennung von Antimon und Zinn 605.
Bowen, J. L. siehe Richardson, F. W.
Bran siehe Knorr.
Brauner. Atomgewicht des Thoriums 212.
Brearley, H. siehe Ibbotson, F.
Bredig siehe Will.
Bredig und Fraenkel. Bestimmung sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen 161.
Brisac siehe Porcher.
Broockmann und Polstorff. Über Morphin 569.
Brooks, C. J. Bestimmung von Zinn 603.
Brown, Th. Antimonbestimmung 727.
Brownsdon siehe Knorr.
Brück, O. Überführung von Kalziumoxalat in Kalziumkarbonat 175.

Brückner, C. Über die Reduktion von Sulfaten 321.
Brühl. Über Azetessigester 426.
Bruhns. Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen 251.
Bruni, G. und Padoa. M. Über Fällen und Lösen von Metallsulfiden 428.
Brunn. Über Arsenwasserstoff 674. — Bestimmung von Arsen 681.
Brunner, G. siehe Gutbier, A.
Bünz siehe Gutbier.
Bürgi. Quecksilberbestimmung im Harn 270.
Buhlert und Fickendey. Bestimmung der Salpetersäure im Boden 190.
Buisson, A. Ammoniakbestimmung im Wasser 608.
Burgass. Trennung von Eisen und Beryllium 293.
Burkhardt. Kühler 720.
Burmann, S. Bestimmung von Blei, Antimon und Zinn in Legierungen 734.
Burton, E. F. Über die Eigenschaften von elektrisch hergestellten kolloidalen Lösungen 528.
Buschmann, K. Wägegläschen für Flüssigkeiten 531.
Busse und Fränkel. Nachweis von Koniferen-Dammar im Dammarharz 476.
Buttenberg, P. Bleilösende Wirkung von Leitungswasser 69.
van Bylert, A. Bestimmung kleiner Antimonmengen 601.
Mc Cabe, Ch. R. Schwefelbestimmung im Eisen 337.
Caesar und Loretz. Wertbestimmung des Mutterkorns 743. – Bestimmung von Rohfilizin 805. — Prüfung von Perubalsam 806; von Kopaivabalsam 806. — Nachweis von Cotoin in Cotorinde 807.
Campbell, E. D. und Champion, E. C. Analyse von Zinnerzen 731.
Carlson, C. E. Zum Blutnachweis mit Guajaktinktur 545.
Carpenter, F. W. siehe Jones, H. O.
Carrasco, Oreste siehe Plancher, G.
Carrobio, A. siehe Ferraro, A.
Carson, C. M. siehe Lang, W. B.
Catford, J. P. siehe Cowley, R. C.
Caudwell, B. siehe Young, G.
Causse, H. Antimonbestimmung 724.
Chabrié und Rengade. Wertigkeit und Atomgewicht des Indiums 211.
Champion. E. C. siehe Campbell, E. D.
Chavanne, G. siehe Simon, L. J.
Chesneau, M. G. Theoretische Grundlagen für die Methoden der Mineralanalyse 421.
Christensen, P. Über Phosphormolybdänsäure 374.
Christofoletti. Gehaltsbestimmung von Abführdrogen 267.
Christomanos, A. C. Harnstoffbestimmungsapparat 48.
Classen. Über das sechswertige Titan 277.
Cohen. Über Hydrolyse 159, 161.
Cohen, E. Kupfersulfat als Reagens auf Arsenwasserstoff 704.
Cohn, R. Zur Titrierung von Quecksilber 439.
Mc. Connan siehe Knorr.
Cooke. Trennung und Bestimmung von Beryllium 293.
Cowley, R. C. und Catford, J. P. Zur Arsenbestimmung 209. — Wertbestimmung von Spiritus Aetheris nitrosi 544.
Cownley, B H. P. und A. J. Zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen 477.
Crotogino. Zur jodometrischen Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 28.
Cumming, A. C. und Mason, O. Bestimmung von Cyanaten 189.
Mc. Cutcheon, J. Apparat zum Nachweis von Methan in Bergwerken 590.
Dakin, H. D. Zum Nachweis der Glyoxylsäure im Harn 270.
Davis, Messrs. Trocknen im Leuchtgasstrom 166.
Deichler. Zur Bestimmung des Wismuts 233.
Deland siehe Nicolas.
Deleanou. Nachweis von Morphin im Harn 480.
Dellfs. Zur Zinkfällung 98.
Denigès, G. Verteilung des Arsens im Körper 478. — Bestimmung von Spuren Antimon neben viel Arsen 601.
Dennis, L. M. und Geer, W. C. Das Atomgewicht des Indiums 481.
Dennstedt, M. Verbesserungen der vereinfachten Elementaranalyse 453.
Descamps. Reduktion von Silberarseniat 690.

Desmoulière, A. Zur Glykogenbestimmung 201.
Desvergnes, Loys. Bestimmung des Wolframs in Erzen 55.
Dettloff, Albert. Kaliapparat 717. — Wasserstrahlluftpumpe 719. — Geräte aus Effzettglas 719.
Deussen, Ernst. Über einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flusssäure 320.
Deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung. Nachweis von Apomorphin in Morphinhydrochlorid 465.
van Deventer, C. M. Verhalten von freiem Jod neben freiem Alkali 9. — Zur Stickstoffbestimmung in Nitraten 414.
Dibbits. Hydrolyse von Ammoniumsalzen und Azetaten 163.
Dichgans, Herm. siehe Ley, Herm.
Diehl, W. Bestimmung kleiner Mengen Blei 64.
Dieterich, Karl. Untersuchung von Ammoniakum, Bdellium, Galbanum, Opoponax und Sagapen 476. — Über südwestafrikanisches Gummi 476. — Jodbestimmung in organischen Körpern 543.
Dinan. Untersuchung von Weissmetallen 735.
Ditte. Bestimmung von Kohlenoxyd 773.
Dobbie, J. F., Lauder, A. und Finkler, C. K. Zur Bestimmung der Hydrolyse 162.
Döhler. Zur Zinkfällung 99.
Doelter, C. Bestimmung des Schmelzpunktes von Silikaten 526.
Doht, R. siehe Epstein, F.
de Dominicis. Zum Nachweis von Blausäure 549.
Donath, J. Nachweis von Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit 273.
Di Donna, A. Über die Bestimmung der organischen Stoffe im Meerwasser und in viel Chlorüre enthaltenden Wassern und über eine Modifikation der Kubel-Tiemann'schen Methode 516.
Dormaar, J. M. M. Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn 597.
Dowzard, Ed. Wertbestimmung von Insektenpulver 475. — Zum Arsennachweis 705.
Droop-Richmond, H. Temperaturkorrektur beim Zeiss'schen Butterrefraktometer 606.
Drugman und Ramsay. Zur Bestimmung von Molekulargrössen 249.
Duden und Macintyre. Über Pikrolonsäure 567.
Dunger, R. Über die Methylenblauprobe 547.
Dunstan, W. R. und Robinson, H. H. Nachweis von Arsen 209.
Dupré. Zur Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 18.
Dupré jun. und Bialas. Löslichkeit des Magnesiumhydrats 86.
Durant. Wertbestimmung von Insektenpulver 475.
Ebler, E. Zur Kupferfällung mit Schwefelwasserstoff 125. — Gasometrische Bestimmung des Quecksilbers und des Hydrazins 441. — Siehe auch Knövenagel.
Eckardt, Alfred siehe Reckleben, Hans.
Ehrenfeld, R. Bestimmung von Schwefelsäure neben Flusssäure 320. — Notiz zur volumetrischen Bestimmung des Wismuts 710.
Eiger, M. Zuckerbestimmung im Harn 614.
Eliasberg. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Emter, A. Spritz- und Gaswaschrohr 436.
Enright, B. Kalkbestimmung im Zement 182.
Ephraim, J. Das deutsche Patentrecht für Chemiker 422.
Eppinger, H. Nachweis der Glyoxylsäure 270.
Epstein, F. und Doht, R. Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen 771.
Erdmann, H. Zur Verwendung von Azetylen als analytisches Fällungsreagens 125
Erdmann, H. und Köthner. Über Azetylen und dessen Derivate 127. 142.
Erdmann, H. und Makowka, O. Bestimmung und Trennung des Palladiums 127, 141. — Bestimmung und Trennung des Kupfers durch Fällung der Cuprosalze mit Azetylen 128.

Eschbaum, Fr. Zuckernachweis im Harn 200.
Ewan. Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden 188.
Faber, Paul. Über das Wesen des sechswertigen Titans 277.
Fairley, T. Arsenbestimmung in Malzdarren 206.
Fallada, O. siehe Strohmer, F.
Farmer, R. C. siehe Silberrad, O.
Farr und Wright. Wertbestimmung der Jaborandiblätter 474. — Bestimmung des Strychnins 479.
Farsöe, V. Über die jodometrische Bestimmung von Chromsäure, Chlorsäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd 308.
Fasal, J. siehe Fraenkel, A.
Feit, W. und Przibylla, K. Atomgewichte der seltenen Erden 79.
Feld, Walter. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490. — Analyse von Gasreinigungsmassen 739.
Fendler und Kuhn. Über das Öl der Samen von Manihot Glazcovii 197.
Ferchland, P. und Rehländer, P. Die elektrochemischen deutschen Reichspatente 422.
v. Ferentzy, J. Antimonbestimmung 725.
Ferraro, A. und Carrobio, A. Zum Nachweis von Arsen 477.
Fickendey siehe Buhlert.
Fingerling, G. und Grombach, A. Eine neue Modifikation der Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in den Futterkalken nach Petermann 756.
Finkler, C K. siehe Dobbie, J. F.
Firbas. Richard. Identitätsreaktion für Extraktum Quebracho fluidum 807. — Einwirkung von arabischem Gummi auf Morphin 808.
Fischer, A. Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn 596.
Fischer, B. und Grünhagen, C. Nachweis von Sperma 620.
Fischer, E. Bestimmung von Eiweissspaltungsprodukten 75. — Nachweis von Aminosäuren 76.
Fischer, Franz. Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur 526.
Fischer, Fritz und Röwer. Flache Messgeräte 433.
Fitz. A. Über Traubenkernöl 344.
Fleury, G. Nachweis von Salpetersäure in Leichenteilen 476.
Flora. Charles P. Zur Bestimmung von Kadmium mit rotierender Kathode 41.
Flückiger und Gerock. Katin 470.
Folin, O. Schwefelsäurebestimmung im Harn 269.
Fordos. Bestimmung von Spuren Blei in Wasser 66.
Forte, O. Bestimmung von Kalk und Magnesia in Lösungen 175.
Fortmann. Verstellbarer Dreifuss 436.
Foster, M. Louise siehe Herter, C. A.
Fraenkel siehe Bredig, Busse.
Fraenkel, A. und Fasal, J. Zinn-Bestimmung in Zinnsalzen 726.
Franceschi. Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilbersalze 703.
Franke, H. Gerbstoffbestimmung 802.
Frerichs, C. Indikator 171.
Frerichs, G. Bestimmung von Spuren Blei in Wasser 66. — Bestimmung von Salpetersäure im Wasser 460. — Verfälschung von Asa foetida 805. — Siehe auch Beckurts.
Frerichs, G. und H. Nachweis von Veronal 478.
Frerichs, H. und Rodenberg, G. Rohrzuckergehalt von Erbsenkonserven 263.
Frevert, H. L. siehe Baxter, G. P.
Frey, O. Stativ zur Bestimmung von Schmelzpunktsröhrchen 170.
Fricke, L. Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl 56.
Friedheim, C. Trennung von Beryllium und Aluminium 446.
Fuld, E. Indikator 171.
Funk, W. Die Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen durch Kaliumnitrit 1. — Die Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff 93.
Gabel, W. siehe Beckmann, E.
Gabutti, E. Farbenreaktion von Morphin und Codein 464.
Gadamer und Haars. Untersuchung der Corydalis-Alkaloide 71.
Ganassini. Zum Nachweis von Blausäure 548; von Kakodylsäure 552.

Garcia, C. Alberto. Bestimmung der organischen Substanz in Flüssigkeiten 456.
Garsed. Wertbestimmung des Rohkokains 475.
Gascard, A. Molekulargewichtsbestimmung von Alkoholen und Phenolen 42. — Siehe auch Georges, L.
Gautier. Bestimmung von Kohlenoxyd 773.
Gawalowski, A. Darstellung und Verwendung von Manganaten 437.
Geer, W. C. siehe Dennis, L. M.
Georges, L. und Gascard. Bestimmmung und Nachweis von Morphin 479.
Gerassimoff, D. G. siehe Pawloff, W. E.
Gernez. Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Erdalkalikarbonaten 163.
Gerock siehe Flückiger.
Gibb, A. Bestimmung von Arsen und Antimon 728.
Gilbert, A. Analyse von Molybdänglanz 54.
Girard, O. siehe Goldschmidt, H.
Glaser, Oskar. Verbesserter Kippscher Apparat 531.
Glassmann, B. Bestimmung des Traubenzuckers 200. — Bestimmung des Harnstoff- 272, 545. — Trennung von Beryllium und Aluminium 446.
Glatzel, C. Intensiv-Doppelkühler 51.
Göckel, H. Über Messgeräte 492. — Gestell mit zylindrischen Spritzflaschen 720.
Goldberg, Elmar. Untersuchung von Opium 347.
Goldschmidt, H. und Girard, O. Zur Bestimmung der Hydrolyse 163.
Goode und Perkin. Bestimmung geringer Mengen Arsen 680.
Gordin, H. M. Bestimmung von Strychnin neben Bruzin 469.
Gore, H. C. Erzielung hoher Vakua im Scheibler'schen Exsikkator 43.
Greenish, H. G. Über falsche Sennesblätter 265.
Griebel siehe Ilmenauer Glashüttenwerke.
Grimaldi, Siro. Bestimmung von Hydroxylamin in den Oximen und von Phenylhydrazin in den Hydrazonen und Osazonen 259.
Grimbert, L. Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn 273.
Grombach, A. siehe Fingerling, G.
Grossmann, H. Klärung von Flüssigkeiten für die Polarisation 614.
Grünhagen, C. siehe Fischer, B.
Grünhut, L. siehe Hintz, E.
Guareschi. Über Ptomaïne und Leukomaïne 618.
Gülich, C. J. Absorptionsapparat zur Gasuntersuchung 527.
Gutbier, A. Das Atomgewicht des Tellurs 553.
Gutbier, A. und Brunner, G. Antimonbestimmung 594.
Gutbier, A. und Bünz. Zur Bestimmung des Wismuts 233.
Gutmann, A. Über eine neue titrimetrische Bestimmung von Thiosulfat auch bei Gegenwart von Sulfit 485.
Gutzeit, E. Bestimmung von Salpetersäure im Boden 462.
Haars siehe Gadamer.
Haber und van Oordt. Trennung und Bestimmung von Beryllium 294.
Habermann, Josef. Über einige neue Laboratoriumsapparate 574.
Hackford, J. E. siehe Sand, H. J. S. und Trotman, S. R.
Hahn, Rudolf siehe Kühl, Hugo.
Haigh, L. D. Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol 186.
Hammarsten, O. Nachweis von Zucker im Harn 611.
Hampe, W. Zur Bestimmung von Zink 96. — Trennung von Antimon und Zinn 601.
Hannay, J. B. Zur Bestimmung des Quecksilbers 445.
Hantzsch und Sebald. Bestimmung der Hydrolyse 163
Harris, Isaak F. siehe Osborne, Thomas B.
Harrison, J. B. P. Analyse kondensierter Milch 341.
Hart. Trennung von Eisen und Beryllium 293.
Havens. Trennung von Aluminium und Beryllium 294.
Havens und Way. Trennung und Bestimmung von Beryllium 293.
Hawley, R. H. siehe Skinner, L. B.
Haywood, J. K. Bestimmung von Kalk und Magnesia in Aschen 176.
Hebebrand, A. Aufhellen von Pflanzenstoffen 432. — Zur Stickstoffbestimmung 535.

Hébert. Einwirkung der Metalle in der Hitze auf die Fettsäuren 366.
Hefelmann, R. Bestimmung des Kalks im gebrannten Magnesit 173.
Hehner. Bestimmung der Mineralsäuren im Essig 344.
von der Heide. Aräometer für feste Körper 591.
Heidenreich, M. Zur Zinnbestimmung 598.
Heiduschka, A. Verhalten von Farbstoffen bei tiefen Temperaturen 779.
Heise, R. siehe Paul, Th
Hemmes. Mikrochemische Analyse von Glas 669.
Hensgen siehe Hirzel.
Henz, F. Bestimmung, Nachweis und Trennung von Antimon, Zinn und Arsen 593.
Hermann, Hugo. Über den qualitativen Nachweis kolloidaler Kieselsäure 318.
Herter, C. A. und Foster, M. Louise. Zur Indolbestimmung 202.
Hess, W. H. Zur Bestimmung von Kalk 176.
Hesse. Über Oxydimorphin 569.
Heydweiller siehe Kohlrausch.
Heyl, Georg. Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Kakteen 471.
Hileman, A. Bestimmung des Fluors und der Kieselfluorwasserstoffsäure 450.
Hilger, A. Zur Beurteilung kandierten Kaffees 540.
Hille, Wald. Chininbestimmung in Gemischen 466.
Himstedt, F. Über Radioaktivität 422.
Hines, M. A. siehe Baxter, P. G.
Hinrichsen, F. W. siehe Sahlbom, N.
Hinterskirch, W. Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Ichthyolpräparaten mittels Natriumsuperoxyds 241.
Hintz, E. und Grünhut, L. Die besonderen Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse 422. — Einteilung der Mineralwässer 422.
Hirschsohn, Ed. Über Aloëreaktionen 268. — Über die Oxydation von feuchtem Arsen 701.
Hirzel und Hensgen Dimerkuriammoniumchromat 442.
Hörlein siehe Knorr.
Hoffbauer, siehe Tschirch.
Hoffman-La Roche & Co. Wertbestimmung von Asterol 543.
Hofmann. Über Azetylen 127.
Holde, D. Über Apparate zur Elementaranalyse 454.
Holdefleiss, P. siehe Baumert, G.
Holmes. D. M. Über falsche Sennesblätter 265. — Siehe auch Thorpe, T. E.
Hooper. D. Untersuchung von Katechu 742.
Horoszkiewicz, St. und Marx. H. Einwirkung von Chinin auf den Blutfarbstoff 620.
L'Hôte. Über die Brauchbarkeit von Nickelgefässen 529.
Huber, Otto. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Hübener, G. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Huldschinsky siehe Rosenheim.
Huss, H. Chlorentwicklungsapparat zum Aufhellen von Pflanzenstoffen 431.
Ibbotson, F. und Brearley, H. Zinnbestimmung 727.
Ihl, Anton. Einwirkung von Pyrrol auf ätherische Öle 714.
Ihlee, E. siehe Bodenbender, H.
Ilmenauer Glashüttenwerke, Möller, Jungwirth und Griebel. Auslaufflasche 324.
Inada, R. Zum Nachweis der Glyoxylsäure im Harne 270.
Iwanow, W. Tropfglas 169.
Jablczynski, K Über gereinigte lösliche Stärke 26.
Jackson, P. S. siehe Archbutt, L.
Jaeger. Über Kristallisation 667.
Jänecke, E. Bildliche Darstellungsform der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze 248.
Jannasch. Trennung, von Kupfer und Chrom 135; von Kupfer und Mangan 136; von Kupfer und Nickel 137.
Jannasch und Bettges. Trennung von Kupfer und Palladium 142.
Jannasch, P. und Wasowicz, V. Analyse von Molybdänglanz 55.
Jenks, R. L. siehe Wood.
Job, R. Zinnbestimmung 736.

Jörgensen, Gunner. Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure 370.
Jolles, Ad. Zur Azetonbestimmung 271. — Nachweis, von Pentosen 616; von Lävulose im Harn 617. — Über die quantitative Bestimmung der Pentosen im Harn 764.
Jollyman, W.. H. Nachweis von Cyankalium in Leichenteilen 550.
Jones, Ch. Zur Bestimmung des Quecksilbers 445.
Jones, E. W. T. Milchzuckerbestimmung in der Milch 340.
Jones, Harry C. Atomgewicht des Radiums 212.
Jones. H. O. und Carpenter, F. W. Bestimmung von Hydroxylamin 797.
Joy. Trennung von Beryllium und Aluminium 446.
Judge, G. H. B. siehe Slater Price, T.
Jürss, Fr. Über als Volksabortiva benutzte Pflanzen 714.
Junge, G. Bestimmung der Dichte der Luft 526.
Jungwirth siehe Ilmenauer Glashüttenwerke.
Justus. Nachweis von Arsen 478.
Kahl, Richard. Trennung von Säurehydraziden und Zuckerarten 737.
Kaiserliches Gesundheitsamt. Deutsches Bäderbuch 422.
Kalmann. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
van Kalmthout, P. C. J. siehe Schoorl. N.
Kanitz. Titration von Fettsäuren 81.
Katz, J. Koffeinbestimmung im Kaffee 459.
Kayser, R. Die organischen Säuren in Himbeerrohsäften 262.
Kehrmann. Über die Kieselduodeziwolframsäure 319.
Kempf. R. Schüttelgefäss mit Innenkühlung und Gasableitung 50. — Apparat für Sublimationen im Vakuum 430.
Mc. Kenna, Ch. F. Prüfung imprägnierten Holzes auf vermehrte Feuerresistenz 345.
Kerkhoff, B. Zuckerbestimmung im Harn 615.
Kettembeil siehe Nissenson.
Kettler, E. Überführung von Kalziumoxalat in Ätzkalk 175
Kieffer. Über Morphinbestimmung 569.
Kinder, H. Titrimetrische Bestimmung des Eisens mit Permanganat 788. — Eisen als Titersubstanz für Kaliumpermanganat 792.
Kinnicutt und Sanford. Bestimmung von Kohlenoxyd 773.
Kirkby. W. Apparat zur Gutzeit'schen Arsenprobe 477. — Zum Arsennachweis 705.
Kitt. M. Über alkoholische Kalilauge 533.
Klapproth, W. siehe Ost, H.
Kleine, A. Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung 38. — Apparat zur Arsenbestimmung 254. — Gasentwicklungsapparat 523.
Klenker, O. Über Antimonpentasulfid 595.
Klimont, J. Nachweis von Glyzeriden in Kakaobutter 459.
Knight, N. Analyse des Dolomits 177.
Knövenagel und Ebler. Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse 125.
Knorr. E. siehe Knorr. L.
Knorr, L. Die Pikrolonsäure als Füllungsmittel 565.
Knorr, L. und E. Über die Pikrolonsäure 567.
Knorr. L. und Bran. Darstellung der Pikrolonsäure 566.
Knorr, L. und Brownsdon. Über Pikrolonsäure 568.
Knorr, L. und Mc. Connan. Über Pikrolonsäure 567.
Knorr. L., Hörlein und Roth. Über Pikrolonsäure 568.
Knorr, L. und Meyer. Über Pikrolonsäure 568.
Knorr. L. und Zeine. Darstellung der Pikrolonsäure 566.
Knowles, Geo E Alizarinrot J. W. S. als Indikator 722.
Kob, E. Verbindungs- und Bürettenhahn 434. — Spritzröhre 437.
Kobert, Karl. Ein Beitrag zur Phlorogluzin-Salzsäure Reaktion 711.
Koch, H. Neue Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Kupferraffination 29.

Koelichen. Zur Bestimmung der Hydrolyse 162.
Köthner siehe Erdmann, H.
Kohlrausch und Heidweiller. Über Hydrolyse 159.
Kollock und Smith. Elektrolyse mit rotierenden Elektroden 41.
v. Konek, Fr. Über den elektrischen Ofen zur Elementaranalyse 455.
von Konek, Fritz und Zöhls, Arthur. Verwendung von Natriumperoxyd in der organischen Analyse 739.
de Koninck, L. L. Darstellung von reinem Jod 13. — Definition des Mohr'schen Liters 397.
Koren, A. Tropfvorrichtung für Flaschen, Pipetten, Tropfgläser und dergleichen 48.
Kosinenko, W. siehe Berju, G.
Kóssa, J Bestimmung der Harnsäure 272.
Kowarski, A. Harnstoffbestimmung 546.
Krafft, F und Weilandt, H. Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts 430.
Kratter. Über die Giftwanderung in Leichen 548.
Krauss, L siehe Rupp, E.
Krebitz, P. Indikator 171.
Kretzschmar, H. Zur titrimetrischen Bestimmung von Ammoniak 7.
Krüger, M. Bestimmung sehr kleiner Kalkmengen 182.
Krug, C. Schwefelbestimmung im Eisen 337.
Krummacher, Otto. Bestimmung der in den Eiweisskörpern enthaltenen Zuckergruppe 77.
Krzižan, R. Olpipette 433.
Küchler und Söhne. Gärungs-Saccharometer 785.
Kühl, Hugo und Hahn, Rudolf. Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure in Mixtura sulfurica acida 198.
Kühn, B. Über die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser und den Bleiangriff durch Wasser 62.
Kuhn siehe Fendler.
Kullgren, C. Über die Hydrolyse von Metallsalzen 82. — Zur Bestimmung der Hydrolyse 161.
Kunz, R., und Adam, F. Über die organischen Säuren in Früchten und Fruchtsäften 261.
Kusnezoff, P. Zum Ablesen von Büretten 515.
Kyle siehe Warwick.
Labat, A., Bestimmung von Pyridin 60.
Lampen, Alexander. Elektrischer Widerstandsofen zur Messung höherer Temperaturen 42.
Landsiedl, Anton. Rückflusskühler 721.
Lang, W. R., Carson, C. M., und Mackintosh, J. C. Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 605.
Lange, F. Nachweis und Bestimmung von Azeton und Azetessigsäure 744.
Langness, J., und Smith, E. F. Bestimmung von Antimon 597.
Larsen, B., siehe Russ, F.
Lassar-Cohn. Hahn für alkalische Flüssigkeiten 785.
Lauder, A. siehe Dobbie, J. F.
Lavalle, F. P. Zuckerbestimmung im Harn 200.
Law, H. D., und Perkin, F. M. Zur Bestimmung von Antimon 598.
Leach. Zur refraktometrischen Bestimmung des Alkohols 510.
Lebeau. Trennung von Eisen und Beryllium 293.
Lecha-Marzo, A. Nachweis von Blut 619.
Lecoeuvre. Titration von Nickel und Kobalt 307.
Leger. Alkaloidbestimmung in der Granatrinde 474. — Bestimmung des Kokaïns in den Kokablättern 474.
Legler, L. Kalkbestimmung im Wasser 183.
Lehnkering, P. Titrimetrische Bestimmung des Eisens mit Permanganat 791.
Leiser, H. Wasserbad 786. — Sterilisator 786.
Lemoult. Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Kaliumquecksilberjodid 704.
Lenssen siehe Souchay.
Lenz, W Die Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher 557.
Lenze siehe Will.
Leuba, A. Bestimmung des Hydroxylamins 259.
Levy. Über das sechswertige Titan 278.
Levy, A. G. Zinnbestimmung 736.
Levy, Rich. Zum Zuckernachweis im Harn 201. — Zuckerbestimmung im Harn 613.

Lewinski, Joh. Zum Zuckernachweis im Harn 201.
Ley, H. Über die hydrolytische Dissoziation 82. — Zur Bestimmung der Weinsäure 258.
Ley, Herm., und Dichgans, Herm. Zur Zuckerbestimmung 260.
Leys, Alexander. Unterscheidung des Formaldehyds von Azetaldehyd 535.
Lidoff, A. P. Über die volumetrische Bestimmung des Wasserstoffes in mineralischen und organischen Substanzen 357.
Lindemann, L. Nachweis der Azetessigsäure 745.
Lippich, F. Über Harnstoff und Harnsäure 545.
Lippmann, E. Vereinfachte Elementaranalyse 796.
Litterscheid, F. M. Bestimmung des Quecksilbers 442.
Ljubavin, N. N. Verhalten von Eiweiss und Milch bei tiefen Temperaturen 779.
Lockemann, G. Zum Arsennachweis 209. — Über die katalytische Zersetzung des Arsenwasserstoffes 671. — Siehe auch Reckleben, Hans.
Lockyer. Studien zur Spektralanalyse 167.
Lohmann, C. E. J. Extraktionsapparat 325.
Lohnstein, Th. und R. Gärungssaccharometer 256.
Long, J. H. Extraktion von Fett aus Fäzes und Vorkommen von Lezithin 745.
Longstaff, J. P. Nachweis von Zinn 603.
von Lorenz, N. Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche 192.
Loretz siehe Caesar.
Lunge, G. Zur titrimetrischen Bestimmung von Ammoniak 9. — Zur Titerstellung von Säuren 12. — Natriumoxalat als Titersubstanz 28. — Einstellen von Permanganatlösungen auf Oxalsäure 180. — Zinnbestimmung im Weissblech 736.
Lunge, G., und Segaller, D., Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Luther, R., und Rutter, Th. F. Zur jodometrischen Bestimmung von Chloraten 521.
Lutz, Th., siehe Schlippe, P.
Lyon, A. C., siehe Noyes, W. A.
Macintyre siehe Duden.
Mackintosh, J. C., siehe Lang, W. B.
Magnanini. Zur Titration von Borsäure 82.
Mai, C., und Rath, C. Zum Nachweis von Morphin 479.
Maigret, E. Bestimmung von Kalzium und Magnesium 184.
Makowka, O. Verhalten einiger Edelmetalle gegen Azetylen 145. — Siehe auch Erdmann, H.
Manck siehe von Pechmann.
Manning siehe Benedict.
Marek, J. Zur Elementaranalyse 453, 535.
Marx, H. siehe Horoszkiewicz, St.
Mason, O., siehe Cumming, A. C.
Mastbaum, H. Weissblechanalyse 736.
Mathers, F. C. Das Atomgewicht des Indiums 809.
Matthes, H., und Rammstedt, O. Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure zur quantitativen Bestimmung einiger Alkaloide 565.
Mayer, O. Urometer 256. — Nachweis von Azetessigsäure im Harn 271.
Maynard, M. Kalkbestimmung in Mörtel oder Zement 177.
Mayrhofer. Bestimmung von Arsen 681; 705; 707.
Meineke. Zur Titerstellung von Kaliumpermanganat und Thiosulfat 26.
Meineke, C. Bestimmung der Phosphorsäure 193. — Über Phosphormolybdänsäure 374.
Melsens. Zur Bestimmung des Ammoniaks 5.
Mendel, Lafayette siehe Osborne, Thomas.
Mentzel, C. siehe Arnold, C.
Merck, E. Über Morphin 570. — Gerbstoffbestimmung 802.
Meyer siehe Knorr.
Meyer, C., Voll- und Messpipette 787.
Meyer, G. Bestimmung der Borsäure 542.
Milbauer, Jaroslav. Kolorimetrische Vergleichung von Kupfer- und Nickelsalzlösungen 656. — Prüfung der Praseo- und Neodymsalze in Borax- und Phosphorsalzperlen 657.
Milbauer, Jaroslav und Staněk, Vladimir. Kolorimetrische Studien über das Kupfer 644.

Milobendzki, Tadeusz. Über jodometrische Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 18.
Mittelbach, O. Trockenapparat 784. — Rührer 785.
Mittler, H. und Neustadtl, L. Kontinuierliche Bestimmung des spezifischen Gewichts von Destillaten 167.
Möller siehe Ilmenauer Glashüttenwerke.
Möller, W., siehe Schucht, L.
Mollwo Perkin, F. Zur Anwendung rotierender Elektroden 41.
Moody, Seth, E. Bestimmung von Metallen durch Hydrolyse 162. — Zur Bestimmung von Aluminium, Eisen, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel und Zinn 247. — Hydrolyse von Ammoniumsalzen neben Jodiden und Jodaten 777. — Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen 777.
Moor, Wm. Ovid. Über Harnstoff 545.
Moore, B. E. Zur Hydrolyse von Eisenchlorid 163.
Moore, Russel, W. Untersuchung von Asa foetida 197.
Morgan, J. Livingston R. und Mc Whorter, John E. Die Bestimmung des Kohlenoxydes in atmosphärischer Luft 773.
Morse, F. W. Über Stickstoffbestimmung 186.
Moschkowitsch, H. F. Wertbestimmung der Präparate aus den Digitalisblättern 473.
Moser, L. Volumetrische Bestimmung des Bleis 56. — Kritische Studien über die volumetrischen Wismutbestimmungen 233.
Müller, E., siehe Stobbe, H.
Müller, Gustav. Bürettenaufsatz zur Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen 46. — Baumé-Spindeln mit röhrenförmiger Milchglasskala 48.
Müller, W. siehe Naumann.
Muir. Bestimmung des Wismuts 223.
Muir und Robbs. Bestimmung des Wismuts 231.
Muller, J. A. Antimonbestimmung 594. — Zinnbestimmung 726. — Analyse des Kassiterits 730.
Munson siehe Tolman.
Myers. Trennung von Eisen und Beryllium 294.
Nalenz, C. Exsikkator 254.
Nastukoff, Alexander M. Einwirkung von Formaldehyd auf Naphta und ihre Destillationsprodukte 257.
Naumann, A., und Müller, W. Bestimmung der Hydrolyse 163.
Naumann, A., und Rücker, A. Bestimmung der Hydrolyse 160, 163, 165.
Neubauer, H. Analyse salzsaurer Bodenauszüge 190. — Zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der modifizierten Finkenerschen Methode 311.
Neuberg, C. Zur Farbenreaktion des Cholesterins 274. — Methylphenylhydrazinreaktion der Fruktose 794.
Neumann, B. Die Elektrometallurgie des Eisens 422.
Neumann, Fr. Nachweis von Pentosen 615.
Neustadtl, L. siehe Mittler, H.
Nickel, E. Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen 712.
Nicloux. Bestimmung von Kohlenoxyd 773.
Nicolas und Deland. Apparat zur Stickstoffbestimmung 167.
Nielson siehe Stock.
Nissenson und Kettembeil. Bestimmung des Zinks in Zinkblenden 97.
Nordenskjoeld. Bestimmung des Platins 438.
von Nostitz und Jänkendorf. Schwefelbestimmungsapparat 157.
Novotny, K., siehe Le Blanc, M.
Noyes, W. A. und Lyon, A. C. Über die Hypobromit-Ammoniakreaktion 15.
Ogier. Über Arsenwasserstoff 675.
Ohlmüller, W. siehe Paul, Th.
Olsen, John C. Tabellen chemischen und physikalisch chemischen Inhalts 430.
van Oordt siehe Haber.
Orlow, N. A. Reduktion der Jodsäure durch Morphin 464.
Orth, E. Zur Beurteilung kandierten Kaffees 541.
Osborne, Thomas B. und Harris, Isaak F. Die Chemie der Proteïnkörper des Weizenkorns. Teil II. Darstellung in genügender Menge für die Hydrolyse 749.

Osborne, Thomas, Mendel, Lafayette und Harris, Isaak. Über die Proteïne der Rizinusbohne mit spezieller Berücksichtigung des Rizins 213.
Ost, H., und Klapproth, W. Zur Antimonbestimmung 596.
Ostertag, R. Glykogenbestimmung 744.
Ostwald. Bestimmung der Hydrolyse durch Esterverseifung 161. — Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie 421.
Otori, J. Über Pikrolonsäure 568.
Ottolenghi, D. Farbenreaktion des Cholesterins 274
Padoa, M. siehe Bruni, S.
Paguireff, V. Filtrieren von Kalziumoxalat 175.
Palmer, S. Filtration fein verteilter Niederschläge 166.
Panchaud, A., Wertbestimmung alkaloidhaltiger Drogen und Extrakte 463.
Parker, J. G., und Payne, E. E. M. Über Collin 537. — Gerbstoffbestimmung 799.
Parsons und Robinson. Trennung und Bestimmung von Beryllium 294.
Parsons, Charles L. und Barnes, K. S. Trennung und Bestimmung von Beryllium 292.
Partheil und Amort. Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilbersalze 703.
Passerini, N. Kalzimeter 431. — Abgeänderter Soxhletkühler 435.
Passon, M. Bestimmung von Kalk 176.
Patein, G. Bestimmung des Milchzuckers in der Milch 339.
Pattinson, J. P. und H. S. Zinnbestimmung im käuflichen Antimon 737.
Paul, Th. Über die Chemie der Mineralwässer 422.
Paul, Th., Ohlmüller, W., Heise, R. und Auerbach, Fr. Bleilösende Wirkung von Leitungswasser 66.
Pawloff, W. E. und Gerassimoff, D. G. Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Salzen 161.
Payne, E. E. M., siehe Parker, J. G.
von Pechmann und Manck. Zur Bestimmung von Thiosulfat 485.
Pedersen, C. Zum Arsennachweis und zur Arsenbestimmung 203.
Pellet, H. Abscheidung von Kalk neben viel Eisen 176. — Über reduzierende Substanzen und ihre Bestimmung 798.
Perkin siehe Goode.
Perkin, F. M., siehe Law, H. D.
Perotti, R. Bestimmung des Cyanamids 187.
Peters, Ch. A. Maßanalytische Kalkbestimmung 179.
Petersen, G. Reaktionsfähigkeit von Säuren in alkoholischer Lösung 525.
Petrén, J. Schwefelbestimmung im Eisen 328.
Petriccioli, O. und Reuter, M. Bestimmung des Antimons 593.
Petrow, J. Indikator 171.
Pflüger, E. Nachweis von Traubenzucker im Harn 610. — Analyse des Glykogens 744.
v. d. Pfordten, O. Reduktion von Silberlösungen 687.
Pfyl, B. Ein neuer Absorptionsapparat 150.
Phelps, E. B. Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Wasser 70.
Philipps, R. Bestimmung kleiner Mengen Blei in Wasser 66. — Schwefelbestimmung im Eisen 328.
Piccini. Über das sechswertige Titan 277.
Piettre, M. siehe Vila, A.
Pinoff, E. Über Farben- und Spektralreaktionen der Kohlehydrate 199.
Piorkowski, M. Nachweis und Unterscheidung von Menschen- und Tierblut 620.
Plahl, Wilhelm. Aufbewahrungsgefäss für Substanzen, die Wasser und Kohlensäure absorbieren 716. — Schutzapparat für Exsikkatoren 787.
Plancher, G. und Carrasco, Oreste. Vereinfachte Elementaranalyse 557.
Polenske, Ed. Über den Wassergehalt von Schweineschmalz 538.
Politzer, A. Gärkolben-Aufsatz 784.
Pollak. Trennung von Beryllium und Aluminium 293.
Polstorff. Über Morphin 569. — Siehe auch Broockmann.
Porcher und Brisac. Apparat zur Zersetzung von Ammonsalzen 167.
Pozzi. Bestimmung von Arsen 681. — Löslichkeit von Silber in Salpetersäure 693.

Praetorius, D. Azurphtaleïn als Indikator 437.
Preis und Raymann. Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf Arsenwasserstoff 695.
Prescher, J. Borsäurebestimmung in Nahrungsmitteln 541.
Prud'homme, Maurice. Reagenzien auf Aldehyde 185.
Przibylla, K. siehe Feit, W.
Raikow, P. N. Gasolingebläse 252.
Rammstedt, O. siehe Matthes, H.
Ramsay siehe Drugman.
Rank, R. Nachweis von Spuren Zucker im Harn 200.
Rath, C. siehe Mai, C
Ratner, Ch. Trennung von Antimon und Zinn 604.
Rawson, S. G. Trennung des Kalziums von Strontium und Baryum 178.
Raymann siehe Preis.
Rebenstorff, H. Stopfenpipette 52.
Reckleben, Hans und Lockemann, Georg. Über Arsenwasserstoff 672. — Flaschengasometer 675.
Reckleben, Hans, Lockemann, Georg und Eckardt, Alfred. Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen einiger Schwermetallsalze 671.
Reddelien, M. H. Zerstörung der organischen Substanz beim Arsennachweis 204.
Rehländer, P. siehe Ferchland, P.
Reichard, C. Neue Kokaïnreaktion 71. — Morphinreaktion 72. — Nachweis sämtlicher Erdalkalimetalle neben einander 178. — Morphinbestimmung 463; im Opium 570.
Reichardt, E. Bestimmung von Spuren Blei in Wasser 66.
Reinhardt, C. Schwefelbestimmung im Eisen 328.
Rengade siehe Chabrié.
Renz, C. Trennung und Bestimmung von Beryllium 293. — Trennung von Beryllium und Aluminium 445.
Resch, Franz. Aufbewahrung von Titrationsflüssigkeiten 251.
Reuter, M. siehe Petriccioli, O.
Richardson, F. W. und Aykroyd, H. E. Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Richardson, F. W. und Bowen, J. L. Bestimmung der Mineralsäuren im Essig 344.
Richards, Th. W. Das Atomgewicht des Jods 484. — Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte 746.
Riechen, F. siehe Schwarz, F.
Riederer, H. S. Zur Bestimmung des Wismuts 231.
Riegler, E. Ammoniumtrijodat als Urtitersubstanz 44. — Reaktion auf Azetessigsäure 272, 745. — Eine neue Bestimmungsmethode der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden 315. — Bestimmung der Phosphorsäure 507.
Riesenfeld, E. H. und Wohlers, H. E. Spektralbrenner 167.
Rimini. Reaktion von Benzolsulfohydroxamsäure 185.
Rinne, R. Filtriervorrichtung für alkalische Lösungen 591.
Robbs siehe Muir.
Robin, L. Nachweis von Kokosfett und Oleomargarine in Butter 342.
Robinson siehe Parsons.
Robinson, H. H. siehe Dunstan, W. R.
Rodenberg, G. siehe Frerichs, H.
Rodionow, N. D. Unterscheidung von Dionin und Kodeïn 809.
Röser, P. Wertbestimmung des ätherischen Senföles 264.
Rössler, E. siehe Rupp, E.
Röszényi, J. siehe Ballo, M.
Röttger, H. Über kandierten Kaffee 541.
Röwer siehe Fischer, Fritz.
Rogers, A. Extraktionsapparat 49.
Roggi, F. Indikator 171.
Rohland. Über den Kolloidzustand 528.
Rohmer. Bestimmung von Arsen 694.
Rohmer, M. Bestimmung des Antimontrioxyds 722; 725.
Rollin, G. Antimonbestimmung 723.
Ronchèse, A. Bestimmung der Harnsäure 273.
Rosenberger, F. Vorkommen von Maltose und Heptose im Harn 614.
Rosenheim, O. Nachweis von Cholin 273.
Rosenheim und Huldschinsky. Trennung von Kobalt und Zink 1; 96.
Rosenthaler, L. Über das Verhalten von Körpern mit Hydroxylgruppen gegen alkalische Quecksilberjodidlösung 534. — Titrimetrische Bestimmung von Magnesium 714. — Reaktion von neuen Arzneimitteln 743.
Roth siehe Knorr.

Roth, W. A. Physikalisch-chemische Übungen 421.
Rowell, H. W. Antimonbestimmung 724.
Rücker, A. siehe Naumann, A.
Rupp, E. Spektralbrenner 168. — Zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers 440. — Nachweis von Chlor in Benzoësäure 475. — Trennung von Thiosulfat und Sulfit 490.
Rupp, E. und Bergdolt, A. Maßanalytische Bestimmung der Erdalkalimetalle 180.
Rupp, E. und Krauss, L. Zur Bestimmung des Wismuts 228. — Maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers 439.
Rupp, E. und Rössler, E. Zur jodometrischen Bestimmung des Ammoniaks 17.
Rupp, E. und Schaumann. Bestimmung des Wismuts 224.
Russ, F. und Larsen, B. Bestimmung von Formaldehyd 796.
Rutter, Th. F. Über die katalytischen Eigenschaften der Vanadinverbindungen 521. — Siehe auch Luther, R.
Ruzicka, St. Bleilösende Wirkung von Leitungswasser 69.
Sachs, Fr. Nachweis von Pentosen. 615. 617
Sahlbom, N. und Heinrichsen, F. W. Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure 448.
Salkowski. Zur Bestimmung von Wismut 710.
Sand, H. J S. und Hackford, J. E. Zur Arsenbestimmung 208.
Sanders, J. Mc. C. Modifikation des Beckmann'schen Gefrierapparates 427.
Sanford siehe Kinnicutt.
Saposchnikoff. Molekulargewichtsbestimmung der Nitrostärke 187.
Sauer. Schüttel- und Rührwerk 50.
Scharfenberg siehe Stähler.
Schaumann siehe Rupp.
Scheier. Trennung von Eisen und Beryllium 293.
Schenke, V. Bestimmung der Phosphorsäure nach der Zitratmethode 461.
Schereschewski siehe Tschirch.
Scheuch, F. C. siehe Stone, W. E.
Scheuer siehe Vaubel.
Schidrowitz, Ph. Bestimmung der Mineralsäuren im Essig 344.
Schilow, N. Einwirkung von Hypohalogeniten auf Ammoniak 10.
Schindler, W. Schwefelbestimmung im Eisen 328.
Schittenhelm, A. siehe Bendix, E.
Schlippe, P. und Lutz, Th. Reagierglasgestell 435.
Schloesser, W. Beiträge zur Prüfung maßanalytischer Messgeräte 392.
Schloetter, M. Elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod 422.
Schloss, E. Zum Nachweis der Glyoxylsäure im Harn 270.
Schmatolla, O. Nachweis von Zinn 603.
Schmidt, W. & Cie. Gasentwicklungsapparat 51.
Scholvien. Prüfung von Chloralhydrat 264.
Schoorl, N. Über Messgeräte 412. — Beiträge zur mikrochemischen Analyse 1. Allgemeine Bemerkungen 658.
Schoorl, N. und van Kalmthout, P. C. J. Über die Farbenreaktion der Kohlehydrate 199.
Schucht, L. Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure 447.
Schucht, L. und Möller, W. Titration der Kieselflurowasserstoffsäure 449.
Schürhoff. Pipettenglas für mikroskopische Reagenzien 533.
Schütze. Unterscheidung von Menschen- und Tierknochen 552.
Schützenberger. Über Morphin 569.
Schulte, W. Schwefelbestimmung im Eisen 327.
Schultze, E. H. Bestimmung des Kalks 183.
Schultze, F. siehe Wagner, B.
Schulze siehe Alt.
Schumacher, Hans. Gasbürette 256.
Schumm, O. und Westphal, C. Nachweis von Blutfarbstoff 203.
Schwarz, F. und Riechen, F. Rohrzuckergehalt von Erbsenkonserven 263.
Schweissinger, O. Harzbestimmung der Jalappenknolle 476.
Sebald siehe Hantzsch.
Sebelien, J. Zur Titerstellung von Säuren 12.
Segaller, D. siehe Lunge, G.
Senderens. Einwirkung von Arsensilber auf metallisches Arsen 688; von Arsen auf neutrale Silberlösung 699.

Seyda. Nachweis von Jod in Organopräparaten 544.
Shields. Zur Bestimmung der Hydrolyse 161.
Silberrad, O. und Farmer, R. C. Hydrolyse von Nitrozellulose und Nitroglyzerin 165.
Simon, Friedrich. Reaktion auf freie Salzsäure im Mageninhalt 547.
Simon, L. J. Bestimmung des Hydroxylamins 457.
Simon, L. J. und Chavanne, G. Reaktion des Glyoxalsäureäthylesters 451.
Simrock, K. Zuckernachweis im Harn 614.
Sjollema, B. Wertbestimmung von Jodol 542.
Skinner, L. B. und Hawley, R. H. Bestimmung von Arsen und Antimon 729.
Skrabal, A. siehe Artmann, P.
Slater Price, T. und Judge, G. H. B. Die elektrolytische Fällung von Zink mit rotierenden Elektroden 40.
Smith siehe Atkinson, Kollock, Wood.
Smith, E. F. siehe Langness, J.
Smith, W. jun. Bestimmung der Karbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen 59.
Söderbaum. Über Kupferazetylid 128.
Sorber, Alblas. Verhalten von Rizinusöl gegen Perubalsam 805.
Sorge, R. Zur Bestimmung der Phosphorsäure 461.
Souchay und Lenssen. Zur Bestimmung des Wismuts 230.
Soxhlet, F. Milchzuckerbestimmung in der Milch 340.
Sperling, Friedrich. Über die Isonitrosoreaktion 738.
Spring. Über Trithionsäure 494.
Stähler und Scharfenberg. Zur Bestimmung von Wismut 710.
Staněk. H. Korkstopfen für Extraktion-gefässe 436.
Staněk, V. Fällbarkeit des Cholins als Perjodid. 274. — Bestimmung von Amidosäuren 456. — Siehe auch Milbauer, H.
Stavorinus, D. Bestimmung des Cyans 188.
Steensma, F. A. Indolreaktionen 202.
Stein, M. Automatische Pipette 532.
Steinlen, Rud. L. Automatischer Sicherheitsheber 53. — Bunsenventil aus Glas 325. — Tiegelkühler zur Alkalienbestimmung 529.
Steudel. Über Pikrolonsäure 568.
Steuer. Über Pikrolonsäure 567.
Stevens, A. B. Morphinbestimmung im Opium 348
Stieglitz, J. Über die Hypobromit-Ammoniakreaktion 15.
Stier, A. H. Panzerflasche 717.
Stillman, Th. B. und Austin, P. T. Analyse von Dynamitgelatine 61.
Stobbe, H. Die desmotropen Formen des Azetessigesters bei tiefen Temperaturen 424.
Stobbe, H. und Müller, E. Zur Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege 426.
Stock und Nielson. Verhalten von fein verteiltem Silber 692; 702.
Stöder, W. Wertbestimmung der Folia Digitalis 346.
Stolberg, C. Trennung von Kalk und Magnesia 174
Stone, W. E. und Scheuch, F. C. Bestimmung von Kalk im gebrannten Kalk 177.
Stören, Ragnvald. Über die Trennung des Eisens von anderen Metallen der Eisengruppe 299.
Stortenbeker, W. Nachweis von Jodoform 551.
Ströhlein und Co. Büretteuglashahn 255.
Strohmer, F. und Fallada, O. Zuckerbestimmung in Trocken- und Zuckerschnitzeln 608.
Struve, Heinrich. Die Feuervergoldung und das Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen 106. — Zum Arsenik-Nachweis mit Hilfe des Marsh'schen Apparates 761.
Strzyzowski. Zum Arsennachweis 209.
Sutherland, W. Atomgewicht des Radiums 211.
Tamba. Über Ptomaïne und Leukomaïne 618.
Thiel, A. Das Atomgewicht des Indiums 480.
Thompson, A. Gerbstoffbestimmung 803.
Thomsen, W. Arsenbestimmung in Bier, Brennereimaterialien und Nahrungsmitteln 207.
Thorpe, T. E. Arsenbestimmung in Brennmaterialien 208.

Thorpe, T. E. und Holmes, John. Bestimmung von Äthylalkohol 797.
Tolman und Munson. Temperaturkorrektur beim Zeiss'schen Butterrefraktometer 606.
Toth Bestimmung von Kohlenoxyd 774
Traube, J. Die desmotropen Formen des Azetessigesters 426.
Treadwell, F. P. Zur Trennung des Zinks von anderen Metallen 95. — Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 429.
Trotman, S. R. siehe Wood, T. J.
Trotman, S. R. und Hackford, J. F. Gerbstoffbestimmung 800.
Tschirch, A. Wertbestimmung des Rhabarberpulvers 266. — Untersuchung von Opium 347.
Tschirch, A. und Hoffbauer. Untersuchung einiger Aloësorten 196.
Tschirch, A. und Schereschewski. Untersuchung der Balata 197.
Tuson, V. und Neison, E. Zur Bestimmung des Quecksilbers 445.
Ulke, T. Zur Untersuchung von Handelskupfer 30.
Ulke, T. Bestimmung des Kalks in Hochofenschlacken 182.
Ulzer, F. und Zumpfe, K. Über Traubenkernöl 343.
Utz. Zur refraktometrischen Bestimmung des Alkohols 510. — Nachweis von Blut 518.
Vanino. Giftigkeit des Arsenwasserstoffs 672.
Vaubel und Scheuer. Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen 58.
Velardi, G. Nachweis von Aldehydverbindungen 185.
Veley, V. H. Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer, Quecksilber und Wismut 683.
Vesterberg, Alb. Über die Titerstellung von Säuren durch metallisches Magnesium 81.
Vila, A. und Piettre, M. Über Blut und Oxyhämoglobin 619.
Vincent. Trennung und Bestimmung von Beryllium 293.
Vitali, D. Nachweis von freiem Ammoniak und Ammoniaksalzen in Vergiftungsfällen 550. — Nachweis von Persulfaten 552. — Bestimmung von Arsen 681. — Über Arsensilber 690.
Vizern. Bestimmung von Kalzium, Strontium und Baryum 183.
Voisenet, E. Nachweis von Methylalkohol 795.
Volhard, J. Oxydation von Jodwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Stickoxyd oder salpetriger Säure 10. — Titerstellung, von Thiosulfatlösungen 13; von Kaliumpermanganat 18.
Vollers, H. Verbesserter Gooch-tiegel 432.
Vongerichten, E. Über Morphin 569.
Vozárik, Am. Harnazidimetrie 270
Vriens, J. G. C. Maßanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten 414.
Wagner, B. Refraktometrische Bestimmung des Alkohols 503.
Wagner, B. und Schultze, F. Bestimmung von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Phosphorsäure mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer 501. — Bestimmung von Aethylalkohol mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer 508.
Walker, J. Bestimmung der Hydrolyse verschiedener Salze 161. — Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 606.
Walker, J. und Aston, E. Bestimmung der Hydrolyse 161.
Walland, H. Maßanalytische Kalkbestimmung 180.
Wallis, F. E. Bestimmung von Chloralhydrat 537.
von Walther, R. Geschichte der Elementaranalyse 453.
Wangerin, A. Farbenreaktion des Narkotins 257.
Warin, J. Alkaloidbestimmung in der Kolanuss und in deren Extrakten 349.
Waring. Zinkbestimmung in Zinkblenden 97.
Warwick und Kyle. Zur Bestimmung des Wismuts 230.
Wasowitz, V. siehe Jannasch, P.
Watts, Marshall, W. Atomgewicht des Radiums 211.
Way siehe Havens,
Wedekind, E. Über Magnesiageräte bei hohen Temperaturen 46.
Weigel, G. Über künstlichen Perubalsam 806.
Weilandt, H. siehe Krafft, F.

Weis, Edmund. Verfälschung von Asa fötida 805. — Bestimmung von Alkaloiden 809.
Weiwers, J. Apparat zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten 788.
Weller. Über das sechswertige Titan 277.
Wells, J. S. C. Analyse des Zinnsteins 731.
Werner, G. siehe Arnold, C.
Westphal, C. siehe Schumm, O.
Mc. Whorter, John E. siehe Morgan, J. Livingston R.
Wiedemann. G. Zur Hydrolyse von Eisenchlorid 163
Wiesler, A. Tonerdehydrat zum Klären von Flüssigkeiten 614.
Wild, W. Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden 188.
Will und Bredig. Bestimmung freier Hydroxylionen 162.
Will und Lenze. Darstellung von Nitrostärke 187.
Williamson. Löslichkeit von Wasserstoff in wässrigen Lösungen 692.
Wohlers, H. E. siehe Riesenfeld E. H.
Wolffhügel, G. Bleilösende Wirkung von Leitungswasser 66.
Wood, Smith und Jenks. R. L. Arsenbestimmung in Kohlen oder Koks 205.
Wood, J. T. und Trotman, S. R. Über Collin 537. — Gerbstoffbestimmung 800.
Wood, R. W. Zur Bestimmung der Hydrolyse 162.
Woy, R. Bestimmung der Phosphorsäure 193.
Wright siehe Farr.
Wurtz. Huntilith 690.
Wyrouboff, G. Trennung des Berylliums von Eisen, Aluminium und Chrom 447.
Young, G. und Caudwell. B. Kohlensäureentwicklungsapparat 718.
Young, S. W. Zinnbestimmung 726.
Youtz, L. A. Antimonbestimmung 723.
Zanetti, J. C. siehe Baxter, G. P.
Zeidlitz, P. Zum Zuckernachweis im Harn 201.
Zeine. Über Pikrolonsäure 565. — Siehe auch Knorr.
Zimmermann. Trennung und Bestimmung von Beryllium 293.
Zöhls. Arthur siehe von Konek, Fritz.
Zumpfe, K. siehe Ulzer, F.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch kursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A. V. u. E.)

Absorptionsapparat 150. — Zur technischen Gasanalyse 527.
Äpfelsäure, Nachweis in Früchten und Fruchtsäften 261.
Äthylalkohol, Nachweis von Methylalkohol 186. — Bestimmung 508, 797.
Ätzkalk, Bestimmung im gebrannten Kalk 609.
Alaune, Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure 777.
Aldehyde, Bestimmung der Karbonylgruppe 59.
Aldehydverbindungen, Nachweis 185. — Reagenzien 185.
Alizarinrot J. W. S, als Indikator 722.
Alkalicyanide, Bestimmung in den Handelscyaniden 337.
Alkalien, Tiegelkühler zur Bestimmung 529.
Alkaloide, Bestimmung 565, 809; in der Kolanuss und in deren Extrakten 349; in Drogen und Extrakten 463; in der Granatrinde 474. — Vorkommen in Kakteen 471.
Alkohole, Molekulargewichtsbestimmung 42.
Aloë, Untersuchung einiger seltener Sorten 196. — Prüfung 267. — Reaktionen 268.
Aloë-Emodin 267.
Aluminium, jodometrische Bestimmung 247. — Trennung von Beryllium 445.
Aluminiumhydroxyd, Bestimmung in Aluminiumsulfat und Alaunen 777.
Aluminiumsulfat, Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure 777.
Amidosäuren, Bestimmung 456.
Aminosäuren, Nachweis freier 75.
Ammoniacum, Untersuchung 476.
Ammoniak, jodometrische Bestimmung 5. — Nachweis in Vergiftungsfällen 550. — Bestimmung in Wasser 608. — Einwirkung auf Arsenwasserstoff 700.
Ammoniaksalze, Nachweis in Vergiftungsfällen 550. — Hydrolyse neben Jodiden und Jodaten 777.
Ammoniumtrijodat, als Urtitersubstanz 44.
Analytische Chemie, Lehrbuch 429.
Angosturarinde, Untersuchung der Alkaloide 72.
Anorganische Körper, Molekulargrössen 248.
Antimon, Bestimmung, Nachweis und Trennung von Arsen und Zinn 593, 722.
Antipyrin, Reaktion 808.
Apomorphin, Nachweis in Morphinhydrochlorid 465.
Apparate. Schwefelbestimmungsapparat 38. — Kohlenstoffbestimmungsapparat 39. — Bürettenaufsatz 46. — Magnesiageräte 46. — Harnstoffbestimmungsapparat 48. — Spindeln mit Milchglasskala 48. — Tropfvorrichtung 48. — Extraktionsapparat 49. — Schüttelgefäss 50. — Doppelkühler 51. — Gasentwicklungsapparat 51. — Stopfenpipette 52. — Sicherheitsheber 53. — Absorptionsapparat 150. — Schwefelbestimmungsapparat 157. — Stickstoffbestimmungsapparat 167. — Spektralbrenner 167. — Tropfglas 169. — Stativ für Schmelzpunktsröhrchen 170. — Gasolingebläse 252. — Arsenbestimmungsapparat 254. — Exsikkator 254. —

Bürettenglashahn 255. — Urometer 256. — Gärungssaccharometer 256. — Gasbürette 256. — Auslaufflasche 324. — Extraktionsapparat 325. — Bunsen-Ventil aus Glas 325. — Apparat zur Schwefelbestimmung im Eisen 329. — Gefrierapparat 427. — Sublimationsapparat 430. — Kalzimeter 431. — Chlorentwicklungsapparat 431. — Flache Messgeräte 433. — Ölpipette 433. — Verbindungs- und Bürettenhahn 434. — Extraktionsapparat 435. — Reagierglasgestell 435. — Verstellbarer Dreifuss 436. - Korkstopfen für Extraktionsgefässe 436. — Spritz- und Gaswaschrohr 436. — Gasentwicklungsapparat 523. — Gasabsorptionsapparat 527. — Nickelgefässe 529. — Tiegelkühler 529. — Sicherheitskühler 530. — Wägegläschen 531. — Verbesserter Kipp'scher Apparat 531. — Automatische Pipette 532. — Pipettenglas 533. — Elektrischer Apparat zur Elementaranalyse 559. — Thermostat 574. — Destillationsaufsatz 578. — Apparat zum Phosphornachweis 580. — Apparat zum Nachweis von Methan 590. — Aräometer 591. — Filtriervorrichtung 591. — Gasentwicklungsapparat 676. — Gasbürette 678. — Doppelpipette 701. — Aufbewahrungsgefäss 716. — Panzerflasche 717. — Kaliapparat 717. — Kohlensäureentwicklungsapparat 718. — Wasserstrahlluftpumpe 719. — Kochkolben 719. — Effzettglasgeräte 719. — Spritzflaschengestell 720. — Kühler 720. — Apparat zur Filtration von Kolloiden 780. — Trockenapparat 784. — Gärkolben-Aufsatz 784. — Gärungs-Saccharometer 785. — Rührer 785. — Hahn für alkalische Flüssigkeiten 785. — Konstantes Wasserbad 786. — Sterilisator 786. — Schutzapparat für Exsikkatoren 787. — Voll- und Messpipette 787. — Apparat zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten 788. — Apparat zur Gerbstoffbestimmung 804.

Aräometer, für feste Körper 591.

Arsen, Nachweis und Bestimmung 203, 477, 593, 722, 761; in Kupfersulfatlaugen 35; in Kohlen oder Koks 205; in Malzdarren 206; in Bier, Brauereimaterialien und Nahrungsmitteln 207; in Brennmaterialien 208; in Drogen 209. — Trennung von Antimon und Zinn 593, 722. — Apparat zur Bestimmung in Erzen, Eisen und Stahl 254. — Verteilung im Körper 478.

Arsentrichlorid, Molekulargrösse 249.

Arsenwasserstoff, Einwirkung, auf die Lösungen einiger Schwermetallsalze 671; auf Silbersalze 680; auf Quecksilbersalze 703; auf Kupfersalze 704; auf Bleisalze 705; auf Zinnchlorid 707; auf Eisenchlorid 707. — Verhalten zu Ammoniak 700.

Arzneimittel, Reaktionen einiger neuer 743.

Asa foetida, Untersuchung 197. — Verfälschung 805.

Aschen, Bestimmung von Kalk und Magnesia 176; der Phosphorsäure 192.

Asterol, Wertbestimmung 543.

Atomgewichte, Bestimmung auf Grund der Durchlässigkeit der Elemente für die X-Strahlen 210. — Tabelle 276. - Über neuere Untersuchungen 746.

Aufbewahrungsgefäss, für Substanzen die Wasser und Kohlensäure absorbieren 716.

Aufhellen, von Pflanzenstoffen für die mikroskopische Untersuchung 431.

Aufsatz, für fraktionierte Destillation 578.

Auslaufflasche 324.

Azetaldehyd, Unterscheidung vom Formaldehyd 535.

Azetessigester, desmotrope Formen bei tiefen Temperaturen 424.

Azetessigsäure, Nachweis und Bestimmung 744; im Harn 271.

Azeton, Nachweis und Bestimmung 536, 744; im Harn 271.

Azetylen, als Fällungsreagens 125. — Fällung von Kupfer 128; von Palladium 141. — Verhalten, zu einigen Edelmetallen 145; zu Platin 146; zu Iridium 147; zu Osmium 147; zu Gold 149.

Bäderbuch, deutsches 422.

Balata, Untersuchung 197.

Ballistit, Hydrolyse 165.

Baryum, Bestimmung 179, 181.

Baumé-Spindeln, mit röhrenförmiger Milchglasskala 48.

Bdellium, Untersuchung 476.

Benzoësäure, offizinelle, Nachweis von Chlor 475.

Beryllium, Trennung und Bestimmung 292. — Trennung von Aluminium 445.
Bier, Bestimmung von Arsen 207.
Blausäure, Nachweis 548.
Blei, Bestimmung 56, 582; im Trinkwasser 62; in Legierungen mit Antimon und Zinn 734. — Verhalten zu Wasser 62.
Bleisalze, Einwirkung von Arsenwasserstoff 705.
Bleisuperoxyd, jodometrische Bestimmung 308.
Blut, Nachweis 545, 618, 621.
Blutfarbstoff, Nachweis 203.
Boden, Bestimmung der Salpetersäure 190, 462. — Analyse salzsaurer Auszüge 190.
Borsäure, Bestimmung in Nahrungsmitteln 541.
Brauereimaterialien, Bestimmung von Arsen 207.
Brennmaterialien, Bestimmung von Arsen 205, 208.
Brom, Molekulargrösse 249. — Elektrolytische Gewinnung, Analyse des Rohbroms 422.
Bruzin, Trennung von Strychnin 469
Büretten, Ablesen 515.
Bürettenaufsatz, zur Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen 46.
Bürettenglashahn 255.
Bürettenhahn 434.
Bunsenventil, aus Glas 325.
Butter, Nachweis des Kokosfettes und der Oleomargarine 342.
Butterrefraktometer, Zeiss'sches, Temperaturkorrektur 606.
Casimiroa edulis La Llave, Untersuchung 470.
Catha edulis, Untersuchung 470.
Cerebrospinalflüssigkeit, Nachweis von Cholin 273.
Chinaalkaloide, Bestimmung des Chinins 466. — Trennung 467.
Chinarinde, Bestimmung des Chinins 466.
Chinin, Bestimmung in Gemischen der Chinaalkaloide und in der Chinarinde 466. — Einwirkung auf Blutfarbstoff 620.
Chininsulfat, Prüfung des offizinellen auf isomere Basen 465.
Chinolin, Reinigung 250.
Chlor, Molekulargrösse 249. — Nachweis in offizineller Benzoësäure 475.
Chloralhydrat, Prüfung 264. — Bestimmung 537.
Chlorate, jodometrische Bestimmung 521.
Chlorentwicklungsapparat, Abänderung des Mayer'schen 431.
Chlornatriumlösungen, Bestimmung von Kalk und Magnesia 183.
Chlorsäure, jodometrische Bestimmung 308.
Chlorwasserstoffsäure, Titerstellung 88.
Cholesterin, Farbenreaktion 274.
Cholin, Nachweis in der Cerebrospinalflüssigkeit 273. — Fällung als Perjodid 274.
Chrom, jodometrische Bestimmung 247.
Chromsäure, jodometrische Bestimmung 308
Codeïn siehe Kodeïn.
Collin, Untersuchung 537
Corydalis-Alkaloide, Untersuchung 71.
Cotoin, Nachweis in der Cotorinde 807.
Cotorinde, Nachweis von Cotoin 807.
Cyan, Tüpfelreaktion bei der Bestimmung 188.
Cyanamid, Bestimmung 187.
Cyanate, Bestimmung 189; neben Cyaniden 188.
Cyanide, Bestimmung 444.
Cyanverbindungen, Bestimmung in ausgebrauchten Gasreinigungsmassen 739.
Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung 444.
Cystin, Nachweis 77.
Dammarharz, offizinelles, Nachweis von Koniferen-Dammar 476.
Denaturierungsmittel, für Zucker zur Seifenbereitung, Untersuchung, A. V. u. E. 5.
Destillate, kontinuierliche Ermittelung des spezifischen Gewichts 167.
Destillation, Aufsatz für fraktionierte 578.
Digitalisblätter, Wertbestimmung der daraus hergestellten Präparate 473.
Dionin, Unterscheidung von Kodeïn 809.
Dolomit, Analyse 177.
Dreifuss, verstellbarer 436.
Drogen, abführende 265. — Bestimmung von Arsen 207. — Wertbestimmung alkaloidhaltiger 463.
Dünger, Bestimmung der Phosphorsäure 192.
Dynamitgelatine, Analyse 61.
Effzettglas-Geräte 719.
Eintauchrefraktometer, Zeiss'sches, Anwendung zur Bestimmung von Kalziumoxyd, Magnesiumoxyd und Phosphorsäure 501; von Äthylalkohol 508.

Eisen, jodometrische Bestimmung 247. — Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung mit Permanganat 788. — Als Titersubstanz für Kaliumpermanganat 792. — Elektrometallurgie 422. — Bestimmung, von Phosphor 56; von Schwefel 327. — Apparat zur Arsenbestimmung 254. — Trennung, von Kobalt 1, 306; von Zink 93; von Mangan 302; von Nickel 306; von den anderen Metallen der Eisengruppe 299.
Eisenchlorid, Einwirkung von Arsenwasserstoff 707.
Eiweisskörper, Bestimmung der Zuckergruppe 77.
Eiweissspaltungsprodukte, Bestimmung 75.
Elektrochemische deutsche Reichspatente 422.
Elektrolyse, Metallfällung mit rotierenden Elektroden 40.
Elementaranalyse 453; vereinfachte 796; mit Hilfe des elektrischen Glühens 557. — Neuerungen 535. — Trockenapparat 784.
Erbsenkonserven, Rohrzuckergehalt 263.
Erden, Atomgewicht der seltenen 78.
Erze, Bestimmung von Wolfram 55. — Apparat zur Arsenbestimmung 254.
Essig, Bestimmung der Mineralsäuren 344.
Europium, Atomgewicht 80.
Exsikkator 254; mit hohem Vakuum 43. — Schutzapparat 787.
Extrakte, alkaloidhaltige, Wertbestimmung 463.
Extraktionsapparat 49, 325.
Extraktum Filicis, Bestimmung von Rohfilizin 805.
Extraktum Quebracho fluidum, Identitätsreaktion 807.
Fäzes, Extraktion von Fett und Vorkommen von Lezithin 745.
Farbstoffe, Verhalten bei tiefen Temperaturen 779.
Fett, Extraktion aus Fäzes 745. — Apparat zur Bestimmung der Jodzahl 788.
Fettsäuren, flüssige, Pipette zum Abwägen 433.
Feuervergoldung und Schwarzwerden vergoldeter Oberflächen 106.
Filtration, fein verteilter Niederschläge 166; mit Gooch'tiegeln 432.
Filtriervorrichtung, für alkalische Lösungen 591.
Flüssigkeiten, Klärung zur polarimetrischen Untersuchung 614.
Fluor, Bestimmung 450.
Folia Digitalis, Wertbestimmung 346.
Formaldehyd, Einwirkung auf Naphta und ihre Destillationsprodukte 257. — Unterscheidung vom Äzetaldehyd 535. — Bestimmung 796.
Frangula, Wertbestimmung 265.
Fruchtsäfte, Nachweis organischer Säuren 261.
Früchte, Nachweis organischer Säuren 261.
Fruktose, Methylphenylhydrazinrektion 794.
Futterkalk, Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure 756.
Gadolinium, Atomgewicht 80.
Gärkolben, Aufsatz 784.
Gärungssaccharometer 256, 785.
Gallenfarbstoff, Nachweis im Harn 273.
Gase, Bürettenaufsatz zur Absorption 46. — Absorptionsapparat zur technischen Untersuchung 527. — Nachweis von Methan und ähnlichen in Bergwerken 590.
Gasbürette, modifizierte Bunte'sche 256.
Gasentwickelungsapparat 51, 156, 523.
Gasolingebläse, für Laboratorien 252.
Gasreinigungsmassen, Bestimmung der Cyanverbindungen in ausgebrauchten 739.
Gaswasch- und Spritzrohr 436.
Gefrierapparat, Modifikation des Beckmann'schen 427.
Gerbmaterial, Analyse 258.
Gerbstoff, Bestimmung 799, 803.
Gifte, Wanderung, in Leichen und Möglichkeit des Nachweises bei später Enterdigung 548.
Gliadin, Darstellung 753.
Globulin, Darstellung 752.
Glukosamin, Verdeckung 201.
Glutaminsäure, Bestimmung 75.
Glutenin, Darstellung 755.
Glykogen, Bestimmung 201, 744.
Glyoxalsäureäthylester, Reaktion 451.
Glyzeride, gemischte, Nachweis in Kakaobutter 459.
Gold, Verhalten zu Azetylen 149.
Goochtiegel, Anwendung 432.
Granatrinde, Bestimmung der Alkaloide 474.
Guajakreaktion, zum Nachweis von Blut 621.

Guajaktinktur, Ursachen der Blaufärbung 545.
Guanidin, Nachweis 77.
Gummi, südwestafrikanisches. Untersuchung 476. — Einwirkung von arabischem auf Morphin 808.
Hahn, für alkalische Flüssigkeiten 785.
Halogene, Bestimmung in organischen Verbindungen 58.
Handelscyanide, Bestimmung der Alkalicyanide 337.
Harn, Untersuchung 269. — Bestimmung, der Schwefelsäure 269; des Quecksilbers 270; des Azetons 271; des Harnstoffs 272; der Harnsäure 272; von Zucker 613, 614; von Pentosen 764. — Nachweis, von Azetessigsäure 271; von Gallenfarbstoff 273; von Morphin 480; von Traubenzucker 611; von Zucker 614; von Pentosen 615; von Laevulose 617. — Nitroprussidreaktion 546. — Methylenblauprobe 547.
Harnsäure, Bestimmung im Harn 272. — Isolierung und Fällung 545.
Harnstoff, Apparat zur Bestimmung 48. — Bestimmung im Harn 272. — Isolierung und Fällung 545
Harz, Bestimmung in der Jalappenknolle 476.
Hochofenschlacken, Bestimmung von Kalk 182.
Holz, imprägniertes, Prüfung auf vermehrte Feuerresistenz 345.
Hühnereiweiss, Verhalten bei tiefen Temperaturen 779.
Hydrazin, gasometrische Bestimmung 441.
Hydrazone, Bestimung des Phenylhydrazins 259.
Hydrolyse, Bestimmung 159. — Nachweis 160. — Von Nitrozellulose, Nitroglyzerin, Kordit und Ballistit 165.
Hydroxylamin, Bestimmung 258, 457, 797; in den Oximen 259.
Hydroxylgruppen, in Verbindungen, Verhalten gegen alkalische Quecksilberjodidlösung 534.
Ichthyolpräparate, Bestimmung des Gesamt-Schwefels 241.
Indikatoren 171, 437.
Indium, Atomgewicht 210, 480, 809.
Indol, Bestimmung 202.
Insektenpulver, Wertbestimmung 475.
Intensiv-Doppelkühler 51.
Iridium, Trennung von Palladium 147.
Isonitrosoreaktion, des Phenyldimethylpyrazolons und seiner wichtigsten Abkömmlinge 738.
Jaborandi-Blätter, Wertbestimmung 474.
Jalappenknolle, Bestimmung des Harzes 476.
Jod, elektrolytische Gewinnung, Analyse des Rohjods 422. — Atomgewicht 480. — Bestimmung im Jodvasogen und ähnlichen Präparaten 198; in organischen Körpern 543.
Jodide, Bestimmung neben Bromiden und Chloriden 315.
Jodoform, Nachweis 551.
Jodol, Wertbestimmung 542.
Jodometrie, Bestimmung des Ammoniaks 5; von Chloraten 521. — Titerbestimmung von Kaliumpermanganat 18.
Jodpräparate, Bestimmung des Jods 198.
Jodsäure, Reduktion durch Morphin 464.
Jodvasogen, Bestimmung des Jods 198.
Kadmium, Atomgewicht 350
Kaffee, Bestimmung von Koffein 459. — Beurteilung von kandiertem 540.
Kakaobutter, Nachweis von gemischten Glyzeriden 459.
Kakodylsäure, Nachweis in Leichenteilen 552.
Kakteen, Vorkommen und Bestimmung von Alkaloiden und Saponinen 471.
Kali, Bestimmung in Kalisalzen und Mischdüngern 311.
Kali-Apparat 717.
Kalilauge, alkoholische 533.
Kalisalze, Bestimmung des Kalis 311.
Kaliumnitrit, zur Trennung des Kobalts von Mangan und Eisen 1.
Kaliumpermanganat, Titerbestimmung 18, 792.
Kalk, Bestimmung 172, 184; neben viel Magnesia 173, 174; neben Phosphorsäure 176; neben viel Eisen 176; neben Magnesia in Aschen 176; im gebrannten Kalk 177; im Dolomit 177; des wasserfreien und des hydratischen im Mörtel und Zement 177, 182; in Hochofenschlacken 182; in Kalksteinen, Mergeln, gebrannten Kalken, Zementen 183; im Wasser 183; in Chlornatriumlösungen 183. — Trennung von Strontium und Baryum 178. — Bestimmung des Aetzkalks im gebrannten 609.

Kalkstein, Bestimmung von Kalk 183.
Kalzimeter 431.
Kalzium, Bestimmung im Boden 192.
Kalziumoxyd, refraktometrische Bestimmung 501.
Karbonylgruppe, Bestimmung in Aldehyden und Ketonen 59.
Kassiterit, Analyse 730.
Katechu, Nachweis von Verfälschungen 742.
Kephalin, Bestimmung 275.
Ketone, Bestimmung der Karbonylgruppe 59.
Kieselfluornatrium, Analyse 448.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Bestimmung 447.
Kieselsäure, Nachweis kolloidaler 318.
Kipp'scher Apparat, verbesserter 531.
Kobalt, Trennung von Mangan und Eisen 1; von Zink 93. — Bestimmung 247; neben Nickel 306.
Kochkolben 719.
Kodeïn, Farbenreaktion 464. — Unterscheidung von Dionin 809.
Kodeïnphosphat, Bestimmung 572.
Koffeïn, Bestimmung im Kaffee 459.
Kohlen, Bestimmung von Arsen 205.
Kohlenoxyd, Bestimmung in atmosphärischer Luft 773.
Kohlensäure, Bürettenaufsatz zur Absorption 46.
Kohlensäure-Entwickelungsapparat, für Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen 718.
Kohlenstoff, Apparat zur Bestimmung 39.
Kokablätter, Bestimmung des Kokaïns 474.
Kokaïn, Reaktion 71. — Bestimmung in den Kokablättern 474. — Wertbestimmung des rohen 475.
Kokosfett, Nachweis in Butter 342.
Koks, Bestimmung von Arsen 205
Kolanuss, und deren Extrakte, Bestimmung der Alkaloide 349.
Kolloidale Lösungen Eigenschaften der auf elektrischem Wege hergestellten 528.
Kolloide, Filtration 589, 779.
Kolloidzustand, Überführung von Stoffen in denselben 528.
Koniferen-Dammar, Nachweis in offizinellem Dammarharz 476.
Kopaivabalsam, Prüfung 806.
Kordit, Hydrolyse 165.
Korkstopfen, widerstandsfähige für Extraktionsgefässe 436.
Kühler 720.
Kupfer, Untersuchungsmethoden für die elektrolytische Raffination 29. — Bestimmung, in den Sulfatlaugen 31; im Wasser 70. — Fällung durch Azetylen 128. — Trennung von den Metallen 131; von den alkalischen Erden und von Magnesium 132; von Zink 134; von Aluminium 134; von Chrom 135; von Mangan 136; von Eisen 137; von Nickel 137; von Kobalt 138; von Blei 139; von Wismut 139; von Antimon 140; von Arsen 140; von Zinn 141; von Palladium 144. — Kolorimetrische Bestimmung 644.
Kupfersalzlösungen, kolorimetrische Vergleichung mit Nickelsalzlösungen 656.
Kupfersulfatlaugen, Bestimmung, der freien Säure 30; des Arsens 35.
Laevulose, Nachweis im Harn 617.
Lanthan, Atomgewicht 80.
Lebensmittelbuch, schweizerisches 339.
Lecithin siehe Lezithin.
Leukomaïne, Untersuchung 618.
Leukosin, Darstellung 751.
Lezithin, Bestimmung 275. — Vorkommen in Fäzes 745.
Lösungen, Filtriervorrichtung für alkalische 591.
Luft, Bestimmung der schwefligen Säure in der atmosphärischen 323; der Dichtigkeit 526; des Kohlenoxyds 773.
Mageninhalt, Nachweis freier Salzsäure 547.
Magnesiageräte, Verhalten bei hohen Temperaturen 46.
Magnesium, metallisches, zur Titerstellung von Säuren 81. — Bestimmung 184, 714; in Aschen 176; in Chlornatriumlösungen 183; im Boden 192. — Trennung von Kalk 174.
Magnesiumoxyd, refraktometrische Bestimmung 501.
Malzdarren, Bestimmung von Arsen 206.
Mangan, Trennung von Kobalt 1; von Zink 93; von Eisen 302. — Bestimmung im Trinkwasser 69.
Manganate, Darstellung und Verwendung 437.
Mangansuperoxyd, jodometrische Bestimmung 308.
Manihot Glazcovii, Untersuchung des Öls der Samen 197.
Maßanalyse, Ammoniumtrijodat als Urtitersubstanz 44. — Bestimmung freier Säure bei Gegenwart von Eisensalzen 58. — Titerstellung von Säuren

durch metallisches Magnesium 81. — Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen 251. — Aufbewahrung von Titrationsflüssigkeiten 251. — Prüfung von Meßgeräten 392.
Meerwasser, Bestimmung der organischen Substanzen 516
Menschenknochen. Unterscheidung von Tierknochen 552.
Mergel, Bestimmung von Kalk 183.
Meßgeräte, Prüfung maßanalytischer 392. — Flache 433.
Metallsulfide, Einfluss von Druck auf die Fällung 428.
Methan. Nachweis in Bergwerken 590.
Methylalkohol, Nachweis 795; in Äthylalkohol 186.
Methylenblauprobe des Harns 547.
Methylphenylhydrazin, Reaktion mit Fruktose 794.
Mikrochemische Analyse 658.
Milch, Bestimmung, des Milchzuckers 339; des Schmutzgehaltes 458. — Analyse kondensierter 341. — Verhalten bei tiefen Temperaturen 779.
Milchzucker, Bestimmung in der Milch 339.
Mineralanalyse, theoretische Grundlagen für Methoden 421.
Mineralische Substanzen, Bestimmung des Wasserstoffs 357.
Mineralöl-Zollordnung A. V. u. E. *10.*
Mineralsäuren. Bestimmung im Essig 344.
Mischdünger Bestimmung des Kalis 311.
Mixtura sulfurica acida, Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure 198.
Mörtel. Bestimmung des wasserfreien und des hydratischen Kalks 177.
Molekulargewicht, Bestimmung 426; von Alkoholen und Phenolen 42.
Molekulargrössen, einiger anorganischer Körper 248.
Molybdänglanz, Analyse 54.
Morphin, Nachweis 72, 479; im Harn 480. — Bestimmung 479, 569, 573; im Opium 74, 348, 463; im Harn 480. — Einwirkung von arabischem Gummi 808.
Morphinhydrochlorid, Nachweis von Apomorphin 465.
Mutterkorn, Wertbestimmung 743.
Nahrungsmittel, Bestimmung, von Arsen 207; von Borsäure 541.
Naphta, Einwirkung von Formaldehyd 257.
Naphtol. Nachweis von α-Naphtol in β-Naphtol 186.
Narkotin, Farbenreaktion 257.
Natriumsuperoxyd, zur Bestimmung des Gesamt-Schwefels in Ichthyolpräparaten 241. — Verwendung in der organischen Analyse 739.
Neodym, Atomgewicht 80.
Neodymsalze, Prüfung in Borax- und Phosphorsalzperlen 657.
Nickel, Bestimmung 247; mit Kobalt 306. — Trennung von Zink 93.
Nickelgefässe, Brauchbarkeit 529.
Nickelsalzlösungen, kolorimetrische Vergleichung mit Kupfersalzlösungen 656.
Niederschläge, fein verteilte, Filtration 166.
Nitrate, Bestimmung des Stickstoffs 414.
Nitroglyzerin, Hydrolyse 165.
Nitrostärke, Bestimmung des Molekulargewichts 187.
Nitrozellulose. Hydrolyse 165.
Öle, Pipette zum Abwägen 433. — Verhalten ätherischer zu Phloroglucin-Salzsäure 711.
Ölpipette zum Abwägen von Ölen und flüssigen Fettsäuren 433.
Oleomargarine, Nachweis in Butter 342.
Opium, Untersuchung und Wertbestimmung 347 — Bestimmung des Morphins 74, 463. — Einwirkung auf Jodsäure 464. — Farbenreaktion 464.
Opoponax, Untersuchung 476.
Organische Substanzen. Bestimmung. 456; des Wasserstoffs 357; des Jods 543; im Meerwasser und in viel Chlorüre enthaltenden Wassern 516.
Osazone, Bestimmung des Phenylhydrazins 259.
Osmium, Verhalten zu Azetylen 147.
Oxalsäure, Bestimmung 796.
Oxime, Bestimmung des Hydroxylamins 259.
Palladium, Fällung und Bestimmung durch Azetylen 141. — Trennung, von Kupfer 144; von Platin 146; von Iridium 147.
Panzerflasche 717.
Patentrecht, deutsches, für Chemiker 422.
Pentosen, Nachweis im Harn 615. — Bestimmung im Harn 764.
Permanganatlösungen. Haltbarkeit titrierter 251.
Persulfate, Nachweis in Vergiftungsfällen 552.

Perubalsam, Verhalten gegen Rizinusöl 805. — Künstlicher 806.
Pflanzenpulver, Extraktionsapparat für grössere Mengen 325.
Phenole, Molekulargewichtsbestimmung 42.
Phenyldimethylpyrazolon, Isonitrosoreaktion 738.
Phenylhydrazin, Bestimmung in Hydrazonen und Osazonen 259.
Phlorogluzin-Salzsäure. Einwirkung auf ätherische Öle 711.
Phosphor, Nachweis in Zündwaren A. V. u. E. *1.* — Bestimmung in Eisen und Stahl 56. — Apparat zum Nachweis in Vergiftungsfällen 580.
Phosphorsäure, Bestimmung, 501; im Boden 190, 192; in Dünger und Asche 192; als Phosphormolybdänsäure 370; der zitratlöslichen in Futterkalken 756; Fehlerquelle bei der Bestimmung nach der Zitratmethode 461.
Phosphortrichlorid, Molekulargrösse 249.
Physikalisch-chemische Tabellen 430.
Physikalisch chemische Übungen 421.
Pikrolonsäure, zur Bestimmung einiger Alkaloide 565.
Pilocarpin, Farbenreaktionen 474.
Pipetten 532, 787.
Pipettenglas, für mikroskopische Reagenzien 533.
Platin, Trennung von Palladium 146. — Bestimmung 438.
Praseodym, Atomgewicht 80.
Praseodymsalze, Prüfung in Borax- und Phosphorsalzperlen 657.
Proteïne, der Rizinusbohne 213.
Proteïnkörper, des Weizenkorns, Darstellung für die Hydrolyse 750.
Proteosen, Darstellung 753.
Ptomaïne, Untersuchung 618.
Pyridin, Bestimmung 60.
Pyrometer, optisches, elektrischer Widerstandsofen zur Messung höherer Temperaturen 42.
Quecksilber, Bestimmung 439; im Harn 270.
Quecksilberjodidlösung, alkalische, Verhalten gegen Körper mit Hydroxylgruppen 534.
Quecksilbersalze. Einwirkung von Arsenwasserstoff 703.
Radium, Atomgewicht 211.
Reagierglasgestell, mit Tafelfläche und einer zweiseitig bemalten, auswechselbaren Rückwand 435.
Reaktionen, Verlauf bei hoher Temperatur 526.
Reduzierende Substanzen, Bestimmung 798.
Rhabarber, Wertbestimmung 265.
Rizin 213.
Rizinusbohne, Proteïne 213.
Rizinusöl, Verhalten gegen Perubalsam 805.
Rohbrom, Analyse 422.
Rohfilizin, Bestimmung im Extraktum Filicis 805.
Rohjod, Analyse 422.
Rohkokaïn, Wertbestimmung 475.
Rohrzucker, in Erbsenkonserven 263.
Rührer, für enghalsige Gefässe 785.
Säure, Bestimmung, der freien, in den Kupfersulfatlaugen 30; bei Gegenwart von Eisensalzen 58; in Aluminiumsulfat und Alaunen 777.
Säuren, Titerstellung durch metallisches Magnesium 81. — Nachweis organischer in Früchten und Fruchtsäften 261. — Reaktionsfähigkeit in alkoholischer Lösung 525.
Säurehydrazide, Einwirkung auf Zuckerarten 737.
Sagapen, Untersuchung 476.
Sagrada, Wertbestimmung 265.
Salophen, Reaktion 808.
Salpetersäure, Bestimmung, im Boden 190, 462; im Wasser 460. — Nachweis in gerichtlichen Fällen 471.
Salze, bildliche Darstellungsform der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger 248.
Salzsäure, Nachweis freier im Mageninhalt 547.
Salzsaures Morphin, Bestimmung 573.
Samarium, Atomgewicht 80.
Saponin, Vorkommen in Kakteen 471.
Schmelzpunktsröhrchen, Stativ zur Befestigung 170.
Schmutzgehalt, Bestimmung in der Milch 458.
Schüttelgefäss, mit Innenkühlung und Gasableitung 50.
Schwefel, Apparat zur Bestimmung 38, 157. — Bestimmung, in Ichthyolpräparaten mittels Natriumsuperoxyds 241; im Eisen 327.
Schwefelchlorür, Molekulargrösse 249.
Schwefelsäure, Titerstellung 82. — Bestimmung der freien und gebundenen

in Mixtura sulfurica acida 198. — Herstellung arsenfreier 207. — Bestimmung im Harn 269. — Nachweis und Bestimmung neben Flusssäure 320.
Schweflige Säure, Bestimmung in der atmosphärischen Luft 323.
Schweineschmalz, Wassergehalt 538.
Schwermetallsalze, Einwirkung von Arsenwasserstoff auf ihre Lösungen 671.
Seltene Erden. Atomgewicht 78.
Senföl, Wertbestimmung des ätherischen 264.
Sennesblätter. falsche 265.
Sicherheitsheber, automatischer 53.
Sicherheitskühler, für Extraktionen mit feuergefährlichen Stoffen 530.
Silber, Verwendung zur Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen 771.
Silbersalze, Einwirkung von Arsenwasserstoff 680.
Silikate, Bestimmung des Schmelzpunkts 526.
Soxhletkühler, für Extraktoren, Abänderung zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels 435.
Spektalbrenner 167.
Sperma, Nachweis 620.
Spezifisches Gewicht, kontinuierliche Ermittelung von Destillaten 167.
Spiritus Ätheris nitrosi, Wertbestimmung 544.
Spritz- und Gaswaschrohr 436.
Spritzflaschen, Gestell mit zylindrischen 720.
Stahl, Bestimmung von Phosphor 56. — Apparat zur Arsenbestimmung 254.
Stativ, zur Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen 170.
Sterilisator 786.
Stickstoff, Bestimmung 186, 535; in Nitraten 414. — Apparat 167. — Kohlensäureentwicklungsapparat zur Bestimmung in organischen Verbindungen 718.
Stickstoffhaltige Substanzen, Verwendung von Silber zur Verbrennung 771.
Stopfenpipette 52.
Strontium, Bestimmung 179, 181.
Strychnin. Bestimmung 479; neben Bruzin 469.
Styptizin, Bestimmung 570; in Tabletten 571.
Sublimation, im Vakuum, Apparat 430.
Tellur, Atomgewicht 553.
Thermostat, für Trockenschränke 574.
Thiosulfat, Bestimmung bei Gegenwart von Sulfit 485.
Thorium, Atomgewicht 211.
Tiegelkühler. zur Bestimmung von Alkalien 529.
Tierknochen, Unterscheidung von Menschenknochen 552.
Titan, Wesen des sechswertigen 277.
Titrationsflüssigkeiten, Aufbewahrung 251.
Traubenzucker, Bestimmung 200. — Verdeckung 201. — Nachweis 610; im Harn 611.
Trockenapparat, für die Elementaranalyse 784.
Trockenschnitzel. Bestimmung des Zuckers 608.
Trockenschränke, Thermostat 574.
Trocknen, im Leuchtgasstrom 166.
Tropfglas 169.
Tropfvorrichtung, für Flaschen, Pipetten, Tropfgläser und dergleichen 48.
Tryptophan, Nachweis 77.
Tyrosin, Bestimmung 75.
Übertitansäure 277.
Unterschwefligsaure Magnesia, Bestimmung neben Sulfit 497.
unterschwefligsaurer Baryt, Bestimmung neben Sulfit 499.
Unterschwefligsaurer Kalk, Bestimmung neben Sulfit 498.
Unterschwefligsaurer Strontian, Bestimmung neben Sulfit 499.
Unterschwefligsaures Ammon, Bestimmung neben Sulfit 496.
Unterschwefligsaures Blei, Bestimmung neben Sulfit 500.
Unterschwefligsaures Kali, Bestimmung neben Sulfit 492.
Unterschwefligsaures Natron, Bestimmung neben Sulfit 485, 495.
Urometer 256.
Vakuum, Erzielung eines hohen im Exsikkator 43.
Verbindungshahn 434.
Veronal, Nachweis 478.
Wägegläschen, für Flüssigkeiten 531.
Waschflasche 152.
Wasser, Verhalten zu Blei 62. — Bestimmung des Bleis 62; des Mangans 69; von Kupfer 70; des Kalks 183; der Salpetersäure 460; der organischen Substanzen 516; von Ammoniak 608; im Schweineschmalz 538.
Wasserbad, mit konstantem Niveau und Vorwärmung 786.

Wasserstoff, Bestimmung in mineralischen und organischen Substanzen 357.
Wasserstrahlluftpumpe 719.
Weinsäure, Bestimmung 258. — Nachweis in Früchten und Fruchtsäften 261.
Weissblech, Bestimmung des Zinns 736.
Weissmetalle, Analyse 732. 735.
Weizenkorn, Darstellung der Proteïnkörper für die Hydrolyse 749.
Widerstandsofen, elektrischer 42.
Wismut, Bestimmung 223, 710.
Wolfram, Bestimmung in Erzen 55.
Ytterbium, Atomgewicht 80.
Yttrium, Atomgewicht 80.
Zement, Bestimmung des wasserfreien und des hydratischen Kalks 177.
Zink, elektrolytische Fällung mit rotierenden Elektroden 40. — Trennung von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan 93. — Fällung 93. — Bestimmung 247.
Zinn, jodometrische Bestimmung 247. — Bestimmung, Nachweis und Trennung von Antimon und Arsen 593, 722. — Bestimmung, im Weissblech 736; im käuflichen Antimon 737.
Zinnchlorid, Einwirkung von Arsenwasserstoff 707.
Zinnerze, Analyse 731.
Zinnkupferlegierungen, Bestimmung des Zinns 736.
Zinnstein, Aufschliessung 731.
Zinntetrachlorid, Molekulargrösse 249.
Zitronensäure, Nachweis 738; in Früchten und Fruchtsäften 261.
Zucker, Reaktionen 199. — Nachweis 200; im Harn 614. — Bestimmung 260; in Trocken- und Zuckerschnitzeln 608; im Harn 613, 614.
Zuckerarten, Paarung mit Säurehydraziden 737.
Zuckergruppe, Bestimmung der in den Eiweisskörpern enthaltenen 77.
Zuckerschnitzel, Bestimmung des Zuckers 608.
Zündwaren, Nachweis von weissem oder gelbem Phosphor A. V. u. E. *1*.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weissem oder gelbem Phosphor.

Der Reichskanzler hat durch Rundschreiben vom 25. Dezember 1906 den Bundesregierungen zur Durchführung des Gesetzes, betreffend Phosphorzündwaren, vom 10. Mai 1903 nachfolgende Anweisung mit dem Anheimstellen übersandt, sie im Bedarfsfalle bei amtlichen Untersuchungen benutzen zu lassen.

Anweisung für die chemische Untersuchung von Zündwaren auf einen Gehalt an weissem oder gelbem Phosphor.

I. Vorbemerkung.

Die nachfolgenden Untersuchungsvorschriften finden Anwendung bei der Prüfung:

1. von rotem und von hellrotem Phosphor sowie von Phosphor-, namentlich Schwefelphosphorverbindungen, welche zur Bereitung von Zündmassen Verwendung finden,
2. von Zündmassen,
3. von Zündhölzern sowie sonstigen Zündwaren.

Von diesen sind Zündmassen, Zündhölzer und sonstige Zündwaren stets nach dem nachstehend unter III angegebenen Verfahren und bei positivem Ausfall weiter nach Verfahren IV zu untersuchen.

Roter Phosphor ist nur nach Verfahren III zu prüfen.

Bei der Untersuchung von Schwefelphosphorverbindungen und hellrotem Phosphor findet das Verfahren III keine Anwendung.

II. Herrichtung der Probe zur Untersuchung.

Der zu prüfende Stoff wird zunächst, soweit es notwendig ist, im Exsikkator so lange getrocknet, bis eine Probe sich mit Benzol gut benetzt, und darauf, soweit die Explosionsgefährlichkeit dies zulässt, möglichst zerkleinert. Bei Zündhölzern ist ein Trocknen im Exsikkator in der Regel nicht erforderlich; es wird hier die Zündmasse vorsichtig mit einem Messer abgeschabt. Lässt die leichte Entzündlichkeit der Zündmasse eine derartige Ablösung nicht zu, so werden die Zündköpfe

möglichst kurz abgeschnitten. Die also vorbereitete Masse wird hierauf in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben auf kochendem Wasserbade eine halbe Stunde lang mit Benzol im Sieden erhalten, und zwar werden hierzu von Phosphor und Phosphorverbindungen je 3 *g* und je 150 *cc* Benzol, von Zündmassen 3 *g* und 15 *cc* Benzol, von Zündhölzern entweder 3 *g* der abgeschabten Zündmasse oder 200 Zündholzköpfe und 15 *cc* Benzol angewendet. Die gewonnene Benzollösung, welche den etwa vorhandenen weissen oder gelben Phosphor enthält, wird nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert und dient zu den nachstehenden Prüfungen.

III. Prüfung mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung.

1 *cc* der Benzollösung wird zu 1 *cc* einer ammoniakalischen Silbernitratlösung gegeben, welche durch Auflösen von 1,7 *g* Silbernitrat in 100 *cc* einer Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,992 erhalten worden ist.

Tritt nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen und Absetzenlassen keine Änderung oder nur eine rein gelbe Färbung der wässerigen Schicht auf, so ist die Abwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor anzunehmen. Die Beurteilung der Färbung hat sofort nach dem Durchschütteln und Absetzen der Flüssigkeiten und nicht erst nach längerem Stehen zu erfolgen.

Tritt dagegen nach dem Durchschütteln der Flüssigkeiten alsbald eine rötliche oder braune Färbung oder eine schwarze oder schwarzbraune Fällung in der wässerigen Schicht ein, so können diese sowohl von weissem oder gelbem Phosphor, als auch von hellrotem Phosphor oder von Schwefelphosphorverbindungen herrühren. Handelt es sich um die Untersuchung von rotem Phosphor, so ist bei dem vorstehend angegebenen Ausfall der Reaktion die Anwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor nachgewiesen, und es bedarf einer weiteren Prüfung nicht mehr.

In allen anderen Fällen ist mit dem Rest der Benzollösung, wie folgt, zu verfahren.

IV. Prüfung auf Anwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor mittels der Leuchtprobe.

Ein Streifen Filtrierpapier von 10 *cm* Länge und 3 *cm* Breite wird durch Eintauchen in die Benzollösung mit dieser getränkt. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung, welche zu sammeln und aufzubewahren ist, wird der Streifen mittels eines Drahthakens an einem Korke befestigt, der seinerseits in das obere Ende eines Glasrohres von 50 *cm* Länge und 4,5 *cm* Durchmesser eingesetzt wird. Dieses wird mittels einer Klammer in senkrechter Lage gehalten und ragt mit seinem unteren offenen Ende ungefähr 3 *cm* tief in den etwa 10 *cm* weiten Innenraum eines Viktor Meyer'schen Heizapparates hinein. In

den Kork am oberen Ende des Glasrohres ist ein Thermometer so eingesetzt, dass seine Quecksilberkugel etwa 20 *cm* vom unteren Ende des Glasrohres entfernt ist. Der Heizapparat wird mit Wasser als Siedeflüssigkeit beschickt und das Wasser mittels eines Bunsen- oder Spiritusbrenners zum Sieden erhitzt, der durch einen Mantel aus Schwarzblech so umschlossen ist, dass möglichst wenig Licht nach aussen dringen kann. Eine zylindrische Hülse aus dünnem Schwarzblech, welche den Heizapparat nebst Brenner umgibt, sowie eine schirmartige Hülle, gleichfalls aus dünnem Schwarzblech, welche auf die erstgenannte Hülse aufgesetzt wird, dienen zum Abblenden der seitlichen und nach oben gerichteten Strahlen der Flamme. (Vergleiche Figur 1.)

Fig. 1.

Beim Aufsetzen des Korkes auf das Glasrohr ist darauf zu achten, dass weder der mit der Benzollösung getränkte Papierstreifen die Glaswandung berührt, noch dass diese von der Benzollösung benetzt wird. Damit die notwendige Luftbewegung in dem Glasrohr stattfinden kann,

ist der Kork, der zum Festhalten des Thermometers und des Papierstreifens dient, mit vier seitlichen Einschnitten zu versehen. Die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohr soll während des Versuches 45—50 ° betragen. Dies wird in der Weise erzielt und geregelt, dass man das Glasrohr mehr oder weniger tief in den Innenraum des Heizapparates hineinragen lässt. In keinem Fall darf die Temperatur im Glasrohr über 55 ° steigen.

Die Untersuchung ist in einem Raum auszuführen, der vollkommen verdunkelt werden kann, und es ist darauf zu achten, dass weder von aussen, noch von der Flamme des Brenners aus ein Lichtschimmer in das Auge des Beobachters gelangen kann. Ferner ist es nötig, das Auge vor Beginn der Untersuchung durch einiges Verweilen in dem verdunkelten Raume an die Dunkelheit zu gewöhnen, da sonst die Leuchterscheinungen nicht mit der erforderlichen Sicherheit wahrgenommen werden. Die vor der eigentlichen Beobachtung notwendigen Handgriffe werden am besten bei einer schwachen, nach der Seite des Beobachters hin abgeblendeten, künstlichen Beleuchtung ausgeführt. Auf die Einhaltung dieser Mafsregeln ist besonderer Wert zu legen.

Vor Ausführung der Untersuchung selbst ist der Apparat durch einen Vorversuch mittels einer Benzollösung, welche in 10 *cc* 1 *mg* weissen Phosphor enthält, auf seine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen; hierbei ist namentlich darauf zu achten, dass die Temperatur des Luftstromes in dem Glasrohr die angegebenen Grenzen nicht übersteigt.

Nach sorgfältiger Reinigung des Apparates wird nunmehr zur eigentlichen Prüfung geschritten.

Tritt bei dieser nach etwa 2—3 Minuten ein Leuchten des Papierstreifens ein, so ist die Anwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor nachgewiesen. Die Leuchterscheinung selbst beginnt meist mit einem schwachen Leuchten des Papierstreifens an seinem unteren und oberen Ende und verbreitet sich nach der Mitte zu. Sind grössere Mengen Phosphor — entsprechend etwa 1 *mg* Phosphor in 10 *cc* Benzol oder mehr — zugegen, so nimmt das Leuchten an Stärke zu, und nach kurzer Zeit beginnen charakteristische Leuchtwolken von dem Streifen aus in dem Glasrohr emporzusteigen. Bisweilen erscheinen auch auf dem Papierstreifen, von unten und oben oder von den Rändern beginnend und nach der Mitte zu fortschreitend, schlangenförmig gewundene Leuchtlinien, und erst später kommt es auf kürzere Zeit zu einer flächenförmigen Lichterscheinung auf dem Papierstreifen. Das Auftreten der Leuchtwolken ist in diesem Falle auch etwas später, aber sonst in der gleichen Weise zu beobachten.

Tritt nach 2—3 Minuten eine Leuchterscheinung nicht auf, so ist der Versuch noch 2—3 Minuten fortzusetzen; erst nach Ablauf dieser Beobachtungsdauer darf beim Ausbleiben der Leuchterscheinung auf

Abwesenheit von weissem oder gelbem Phosphor geschlossen werden. Nach Beendigung des Versuches ist jedesmal festzustellen, ob die Temperatur nicht über 55 ° gestiegen ist; bejahenden Falles ist, wenn die Leuchterscheinung eintrat, der Versuch zu wiederholen. Ebenso ist zu verfahren, wenn das Ergebnis des Versuches zweifelhaft war, sei es, dass die Leuchterscheinung undeutlich, sei es, dass sie zu spät eintrat.

V. Prüfung auf die Anwesenheit von Schwefelphosphorverbindungen.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten und liegt, gleichviel zu welchem Ergebnis die Leuchtprobe geführt hatte, ein Anlass vor, festzustellen, ob Schwefelphosphorverbindungen vorhanden sind, so ist noch die folgende Prüfung auszuführen:

1 *cc* der ursprünglichen Benzollösung wird mit 1 *cc* einer zweifach normalen wässrigen Bleinitratlösung versetzt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Entsteht nach dem Absetzen der Flüssigkeitsschichten eine braune Färbung an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten oder ein schwarzer oder schwarzbrauner Niederschlag von Schwefelblei, so ist das Vorhandensein von Schwefelphosphorverbindungen nachgewiesen.

VI. Schlussbemerkung.

War mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion eingetreten, verliefen dagegen die Leuchtprobe und die Reaktion mit Bleinitratlösung ergebnislos, so ist die Anwesenheit von hellrotem Phosphor anzunehmen.

Änderungen der Zuckersteuer-Ausführungsbestimmungen.

Anleitung zur Untersuchung von Denaturierungsmitteln für Zucker zur Seifenbereitung.

Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 14. März 1907 beschlossen einigen Änderungen der Zuckersteuer-Ausführungsbestimmungen die Zustimmung zu erteilen.

Für die Leser dieser Zeitschrift kommt die folgende Änderung in Betracht.

IV. Anlage D.

Der § 28 erhält folgenden Zusatz:

»Ausserdem kann inländischer Zucker zur Seifenbereitung steuerfrei abgelassen werden nach Vermischung mit:

1 v. H. Seifenpulver oder
5 « Natronlauge oder
5 « Kalilauge oder
10 « kalzinierter Soda oder
27 « kristallisierter Soda oder
13 « kalzinierter Pottasche oder
1 « Petroleum,

sofern diese Denaturierungsmittel die in der Anlage D 1 geforderten Eigenschaften besitzen.

Bei Verwendung von Natronlauge, Kalilauge, Soda und Pottasche ist der Zucker stets vor der Denaturierung aufzulösen «

Anlage D 1.

Anleitung zur Untersuchung von Denaturierungsmitteln für Zucker zur Seifenbereitung.

Anleitung zur Untersuchung des Seifenpulvers.

Reines Seifenpulver ist immer etwas gelblich gefärbt und besitzt einen schwach laugenhaftfettigen Geschmack und schwachen Seifengeruch.

Zur Prüfung von Seifenpulver auf seine Reinheit und Unverfälschtheit ist eine stets frisch zu bereitende Probeflüssigkeit herzustellen, welche aus gleichen Raumteilen 85-prozentigen Alkohols und konzentrierter Essigsäure durch Mischen erhalten wird.

Von dem zu untersuchenden Pulver, das vor der Untersuchung etwa 8 Tage lang der Luft auszusetzen ist, bringt man in ein Proberohr ungefähr 1 *g*, giesst von der Probeflüssigkeit 10 bis 15 *cc* darauf und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Kochen. Reines Seifenpulver gibt hierbei eine fast klare Lösung; fremde, der Seife beigesetzte Bestandteile setzen sich zu Boden. Man lässt die Flüssigkeit sich vollkommen absetzen, giesst sodann die klar gewordene Flüssigkeit vom Bodensatz ab und setzt Wasser hinzu (das gleiche oder doppelte Volumen). Die Fettsäuren der Seife scheiden sich alsbald an der Oberfläche ab als ölige Masse. Bei sogenanntem mineralischem Seifenpulver, Talk usw., tritt letztere Erscheinung nicht ein.

Dabei ist zu bemerken, dass auch allenfallsige Beimischungen von kohlensauren Alkalien (Soda), sowie von kohlensauren Erden (Kreide, Magnesia) sich in dem Gemische von Alkohol und Essigsäure vollständig auflösen. In diesem Falle jedoch tritt beim Übergiessen des verfälschten Seifenpulvers mit dem Säuregemisch ein starkes oder doch deutlich wahrnehmbares Aufbrausen von Kohlensäure ein, wodurch jene Beimengungen angezeigt werden. Bei unvermischtem Seifenpulver findet nur eine sehr geringe Entwickelung von Kohlensäure in einzelnen Bläschen statt.

Anleitung zur Untersuchung der Natronlauge.

1. Eigenschaften der Natronlauge.

Die Natronlauge ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche rotes Lackmuspapier blau färbt. Ihre Dichte soll bei 15° nicht weniger als 1,357 (38° Baumé) betragen.

2. Titration.

Zu 5 *cc* der zu untersuchenden Natronlauge lässt man nach dem Verdünnen mit 100 *cc* Wasser und Zusatz von 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Methylorange (1 *g* Methylorange in 1 Liter Wasser gelöst) Normalschwefelsäure, welche 49 *g* Schwefelsäure im Liter enthält, bis zum Eintritt einer deutlichen Rotfärbung unter Umrühren mit einem Glasstabe langsam zufliessen. Dazu sollen wenigstens 55 *cc* Normalschwefelsäure verbraucht werden.

Anleitung zur Untersuchung der Kalilauge.

1. Eigenschaften der Kalilauge.

Die Kalilauge ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche rotes Lackmuspapier blau färbt. Ihre Dichte soll bei 15° nicht weniger als 1,453 (45° Baumé) betragen.

2. Titration.

Zu 5 *cc* der zu untersuchenden Kalilauge lässt man nach dem Verdünnen mit 100 *cc* Wasser und Zusatz von 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Methylorange (1 *g* Methylorange in 1 Liter Wasser gelöst) Normalschwefelsäure, welche 49 *g* Schwefelsäure im Liter enthält, bis zum Eintritt einer deutlichen Rotfärbung unter Umrühren mit einem Glasstabe langsam zufliessen. Dazu sollen wenigstens 56 *cc* verbraucht werden.

Anleitung zur Ermittelung des Gehalts der Soda an Natriumkarbonat.

1. Eigenschaften der kristallisierten und der kalzinierten Soda.

Die kristallisierte Soda bildet mehr oder weniger grosse, klare, glasglänzende, farblose Kristalle, welche sich durch Verwitterung mit einem feinen, weissen Staub bedecken oder ein porzellanartiges Aussehen annehmen.

Die kalzinierte Soda bildet ein weisses Pulver, in welchem Kristalle nicht wahrzunehmen sind. Die wässerige Lösung sowohl der kristallisierten wie der kalzinierten Soda färbt rotes Lackmuspapier blau und braust auf Zusatz einer verdünnten Säure, zum Beispiel von Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid auf.

2. Ermittelung des Gehalts der Soda an Natriumkarbonat.

Von der zu untersuchenden Soda, gleichviel ob sie kristallisiert oder kalziniert ist, wird nach guter Durchmischung eine Probe entnommen, und diese, falls es nötig ist, gepulvert. Von der Probe werden 50 *g* in einem Literkolben mit destilliertem Wasser, wenn nötig unter Erwärmen, zu 1 Liter gelöst. Zu 50 *cc* dieser Lösung gibt man etwa 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Methylorange (1 *g* Methylorange in 1 Liter Wasser gelöst) zu, lässt dann aus einer in Zehntel-Kubikzentimeter geteilten Bürette Normalschwefelsäure, welche 49 *g* Schwefelsäure im Liter enthält, bis zur deutlichen Rotfärbung unter Umrühren mit einem Glasstabe langsam zufliessen. Die Anzahl der hierzu verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure wird festgestellt. Unter Benutzung der nachstehenden Tafel ersieht man aus der verbrauchten Menge der Schwefelsäure, wieviel Kilogramm der Soda zur Denaturierung von 100 *kg* Zucker zu verwenden sind.

Beispiel.

50 *cc* einer wässerigen Lösung von 50 *g* Soda in 1 Liter Wasser verbrauchten mit Methylorange versetzt, bis zum Eintritte der Rotfärbung 28 *cc* Normalschwefelsäure. Dem entsprechend müssen von dieser Soda 16,8 *kg* zur Denaturierung von 100 *kg* Zucker verbraucht werden.

Tafel

zur Ermittelung der Gewichtsmenge Soda, welche zur Denaturierung des Zuckers mit 10 % kalzinierter oder 27 % kristallisierter Soda erforderlich sind, aus der Anzahl der zur Neutralisation der Soda verbrauchten Menge Schwefelsäure.

Anzahl der verbrauchten Normalschwefelsäure *cc*	Anzahl der auf 100 *kg* Zucker zu verwendenden Soda *kg*	Anzahl der verbrauchten Normalschwefelsäure *cc*	Anzahl der auf 100 *kg* Zucker zu verwendenden Soda *kg*
17	27,6	33	14,2
18	26,1	34	13,8
19	24,7	35	13,4
20	23,5	36	13,1
21	22,4	37	12,7
22	21,4	38	12,4
23	20,4	39	12,1
24	19,6	40	11,8
25	18,8	41	11,5
26	18,1	42	11,2
27	17,4	43	10,9
28	16,8	44	10,7
29	16,2	45	10,4
30	15,7	46	10,2
31	15,2	47	10,0
32	14,7		

Anleitung zur Ermittelung des Gehalts der Pottasche an Kaliumkarbonat.

1. Eigenschaften der Pottasche.

Die Pottasche bildet ein weisses Pulver, welches durch Verunreinigung rötlich oder grau gefärbt und zu Stücken zusammengeballt sein kann. Sie ist löslich in kaltem Wasser. Die Lösung färbt rotes Lackmuspapier blau und braust auf Zusatz einer verdünnten Säure, zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid auf.

2. Ermittelung des Gehalts der Pottasche an Kaliumkarbonat.

Von der zu untersuchenden Pottasche wird nach guter Durchmischung eine Probe entnommen und diese, wenn nötig, gepulvert. Von dieser Probe werden 65 *g* in einem Literkolben mit destilliertem Wasser, wenn nötig unter Erwärmen, zu 1 Liter gelöst. Zu 50 *cc* dieser Lösung gibt man etwa 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Methylorange (1 *g* Methylorange in 1 Liter Wasser gelöst) zu, lässt dann aus einer in Zehntel-Kubikzentimeter geteilten Bürette Normalschwefelsäure, welche 49 *g* Schwefelsäure im Liter enthält, bis zur deutlichen Rotfärbung unter Umrühren mit einem Glasstabe langsam zufliessen. Die Anzahl der hierzu verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure wird festgestellt. Unter Benutzung der nachstehenden Tafel ersieht man aus der verbrauchten Menge Schwefelsäure, wieviel Kilogramm der Pottasche zur Denaturierung von 100 *kg* Zucker zu verwenden sind.

Sind weniger als 37 *cc* Normalschwefelsäure verbraucht, so ist die Pottasche zur Denaturierung nicht zu verwenden.

Beispiel.

50 *cc* einer wässerigen Lösung von 50 *g* Pottasche in 1 Liter Wasser verbrauchten mit Methylorange versetzt bis zum Eintritte der Rotfärbung 40 *cc* Normalschwefelsäure, dem entsprechend müssen von dieser Pottasche zur Denaturierung von 100 *kg* Zucker 16 *kg* verbraucht werden.

Tafel

zur Ermittelung der Gewichtsmenge Pottasche, welche zur Denaturierung des Zuckers mit 13 % Kaliumkarbonat erforderlich sind, aus der Anzahl der zur Neutralisation der Pottasche verbrauchten Menge Schwefelsäure.

Anzahl der verbrauchten *cc* Normalschwefelsäure	Anzahl der auf 100 *kg* Zucker zu verwendenden *kg* Pottasche
37	17
38	17
39	16
40	16
41	15
42	15
43	14
44	14
45	14
46	13
47	13

Anleitung zur Untersuchung des Petroleums.

Das Petroleum soll ein Leuchtpetroleum sein und bei 15° C. eine Dichte von 0,79 oder darüber besitzen.

Mineralöl-Zollordnung.

Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 15. d. M. einem Entwurfe von Bestimmungen über die Zollbegünstigungen der Mineralöle als Teil III 37 B der Anleitung für die Zollabfertigung (Zentralblatt S. 31) mit Wirkung vom 1. März d. J. ab und mit der Maßgabe zugestimmt, dass die obersten Landesfinanzbehörden ermächtigt werden, den zur Zeit im Genusse der Begünstigung befindlichen Berechtigten, welchen nach den §§ 2 und 3 der neuen Bestimmungen die Erlaubnis zum zollfreien Bezuge der leichten Mineralöle zum Motorenbetriebe zu entziehen ist, die Begünstigung noch bis zum Ablaufe des Jahres 1906 zu belassen, sowie dass die genannte Nummer 37 die Überschrift »Mineralöl-Zollordnung« erhält.

Die Mineralöl-Zollordnung ist nachstehend abgedruckt.

Während die Bestimmungen unter A, C und D der Ordnung bereits in der in R. v. Deckers Verlag erschienenen käuflichen Ausgabe der Anleitung für die Zollabfertigung enthalten sind, werden die Bestimmungen unter B in die demnächst im gleichen Verlag erscheinende käufliche Ausgabe des 1. Nachtrags zu dieser Anleitung aufgenommen werden.

Berlin, den 17. Februar 1906.

Der Reichskanzler.
Im Auftrage: Kühn.

A. Begriffsbestimmungen.

Leichte Mineralöle im Sinne des Zolltarifs sind alle Mineralöle, deren Dichte bei 15° C. mehr als 0,750 beträgt.

Als Schmieröle sind alle Mineralöle zu verzollen, deren Dichte bei 15° C. mehr als 0,830 beträgt. Falls der Anmelder gegen die Verzollung eines derartigen Oles als Schmieröl Einspruch erhebt, ist dessen Verwendbarkeit zu Schmierzwecken festzustellen. Als zu Schmierzwecken verwendbar ist jedes Öl anzusehen, welches einen Siedepunkt von mehr als 300° C. besitzt, oder bei dessen fraktionierter Destillation bis 300° C. weniger als 70 Raumteile Öl von 100 übergehen. Indessen ist Rohpetroleum (rohes Mineralöl, welches einer Destillation behufs Sonderung der Bestandteile noch nicht unterlegen hat), auch wenn es die vorstehenden Merkmale der Schmieröle zeigt, nur dann als Schmieröl zu verzollen, wenn es einen höheren Entflammungspunkt als 50° Abel hat, oder bei 15° C. eine höhere Dichte als 0,885 besitzt, oder bei der fraktio-

nierten Destillation im Engler'schen Apparate von 150° C. an bis zu 320° C. weniger als 40 Raumteile Öl von 100 übergehen lässt, oder einen höheren Paraffingehalt als 8 Gewichtsteile in 100 ergibt. Der Nachweis der Herkunft und der Eigenschaft des Mineralöls als Rohpetroleum kann gefordert werden. Wird der Nachweis der Eigenschaft als Rohpetroleum verlangt, so ist er durch eine Bescheinigung eines von der obersten Landesfinanzbehörde zu bezeichnenden Chemikers zu erbringen.

Die Dichte bei 15° C. ist auf Grund der »Tafeln zu den Bestimmungen über die Zollbehandlung der Mineralöle« festzustellen.

Die Bestimmung des Siedepunkts, des Entflammungspunkts und des Paraffingehalts erfolgt bis auf weiteres durch geeignete Chemiker nach Maßgabe der »Anweisung zur Untersuchung der Mineralöle für die zollamtliche Abfertigung«, wie sie in dieser Zeitschrift Band **38**, Amtliche Verordnungen und Erlasse, Seite *13* ff. schon mitgeteilt ist.

QD
71
.3
.A45

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036870033

CHEMISTRY
LIBRARY